

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR - DOCTEUR

PAR

PHILIPPE DUFAY

Ingénieur - Chimiste

Licencié ès-Sciences

1^{re} Thèse : **Contribution à l'étude des alcools primaires β éthyléniques ;
Synthèse de triols 1-3-4 et d' α glycols α éthyléniques.**

2^e Thèse : **Propositions données par la Faculté :**

Soutenues le 24 Février 1953 devant la Commission d'examen

●

M. PREVOST, Président

MM. AMIEL
NORMANT } Examineurs

1953



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552428_0010

N° d'ordre : 398

T H E S E S
présentées
à la
F A C U L T E des S C I E N C E S
de
L' U N I V E R S I T E de P A R I S
pour obtenir le TITRE d'INGENIEUR-DOCTEUR

par

Philippe DUFAY
Ingénieur-Chimiste
Licencié ès-Sciences

-:-

1ère Thèse : Contribution à l'étude des alcools
primaires (3 éthyléniques ;
Synthèse de triols 1-3-4 et d' α glycols α
éthyléniques

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté :

Soutenues le 24 Février 1953 devant la

Commission d'Examen :

M. PREVOST :	Président
MM. AMIEL	) Examineurs
NORMANT	

-:-



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen. . . . M. A. CHATELET

PROFESSEURS

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHRÉTIEN. . . .	T Chimie minérale.
A. DENJOY	T Théorie des Fonctions.	P. DRACH	T Zoologie.
L. LUTAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.	KASTLER	T Physique.
E. DARMOIS	T Enseignement de Physique.	CHATELET	T Arithmétique et théorie des nombres.
Robert LÉVY. . . .	T Physiologie comparée.	EHRUSSI	T Génétique.
M ^{me} RAMART-LUCAS.	T Chimie organique.	WURMSER	T Biologie physico-chimique.
FOCH	T Mécanique physique et expérimentale.	BAUER.	T Chimie - Physique.
PAUTHENIER	T Electrotechnique générale.	RIVIÈRE	T Géologie (P.C.B.).
De BROGLIE	T Théories physiques.	GAUTHERET	T Biologie végétale (P.C.B.).
JOB	T Chimie générale.	LUCAS.	T Physique.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées.	A. THOMAS	T Evolution des êtres organisés.
COMBES	T Physiologie végétale.	ARNULF	T Optique appliquée.
GARNIER	T Géométrie supérieure.	Max MORAND	T Physique.
PÉRÈS	T Mécanique des fluides et applications.	SOLEILLET	T Physique.
LAUGIER	T Physiologie générale	FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides.
TOUSSAINT	T Technique Aéronautique.	DANJON	T Astronomie.
M. CURIE	T Physique (P.C.B.).	FROMAGEOT	T Chimie Biologique.
G. RIBAUD	T Hautes températures.	LAPORTE	T Physique générale et Radio-activité.
CHAZY	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	JANET	T Mathématiques générales.
CROZE	T Physique théorique et physique céleste.	PETIT	T Biologie maritime.
DUPONT	T Théories chimiques.	QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
VALIRON	T Calcul différentiel et Calcul intégral.	GALLIEN	T Biologie animale (P.C.B.).
BARRABÉ	T Géologie structurale et géologie appliquée.	EICHHORN	T Biologie végétale (P.C.B.).
G. DARMOIS	T Calcul des probabilités et Physique mathématique.	DE CUGNAC	T Biologie végétale (P.C.B.).
Jacques BOURCART	T Géographie physique et Géologie dynamique.	M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie-Physique.
AUBEL	T Chimie biologique.	THELLIER.	T Physique du Globe.
M ^{me} JOLIOT-CURIE.	T Physique générale et Radio-activité.	AUDUBERT	T Electrochimie.
PLANTFOL.	T Botanique.	L'HÉRITIER	T Génétique.
CABANNES	T Recherches physiques.	GRIVET	T Radio Electricité.
GRASSÉ.	T Evolution des êtres organisés.	PONCIN	T Mécanique des fluides.
PRÉVOST	T Chimie organique.	THIRY	T Mécanique appliquée.
BOULIGAND	T Application de l'analyse à la Géométrie.	DUBREIL	T Mathématiques générales.
CHAUDRON.	T Chimie appliquée.	QUELET	T Chimie (P.C.B.).
WYART	T Minéralogie.	CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
TEISSIER	T Zoologie.	CHAMPETIER	T Chimie appliquée.
MANGENOT	T Biologie végétale.	COVILLIER	T Géologie structurale et Géologie appliquée.
P. AUGER	T Physique quantique et relativité.	JUNG	T Pétrographie.
MONNIER	T Physiologie générale.	TRILLAT	T Physique (P.C.B.).
PIVETEAU.	T Géologie.	WIEMANN	T Chimie (P.C.B.).
ROCARD.	T Physique.	JACQUINOT	T Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T Mathématiques (E. N. Supérieure).	VASSY	T Physique de l'atmosphère.
SCHAEFFER	T Physiologie des fonctions.	DESTOUCHES	T Théories physiques.
LAFFITTE	T Chimie générale.	M. PROVOST	T Géologie.
FAVARD	T Mécanique générale.	AMIEL	T Chimie (P.C.B.).
COULOMB	T Physique du Globe.	HOCART	T Minéralogie.
M ^{lle} COUSIN	T Biologie animale (P.C.B.).	MACHEBGEUF	T Microbiologie.
		J.-P. MATHIEU	T Physique (P.C.B.).
		COUTEAUX.	T Biologie animale (P.C.B.).
		MAY	T Biologie animale (P.C.B.).
		CHOQUET	T Calcul différentiel.
		FELDMANN	T Biologie (P.C.B.).
		GUINIER	T Physique (P.C.B.).
		JOST.	T Biologie (P.C.B.).

Secrétaire. . . . Ch. MONIER

A Monsieur le Professeur H. NORMANT

témoignage de ma sincère
reconnaissance.

A MES PARENTS

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES ALCOOLS
PRIMAIRES β ETHYLENIQUES

Synthèse de triols 1-3-4 et
d' α glycols α éthyléniques.

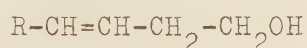
I N T R O D U C T I O N

L'étude des alcools β éthyléniques a surtout porté sur les alcools secondaires ou tertiaires obtenus par condensation des aldéhydes ou cétones, d'abord avec les halogénures d'allyle en présence de zinc (1) et, plus récemment, avec les magnésiens allyliques (2).

Le seul représentant primaire de cette classe d'alcools, accessible par cette méthode à partir du formol, est le butène-3 ol-I dont PARISELLE a fait une étude approfondie (3).

Pour les homologues primaires, la littérature ne signale que quelques synthèses longues ou spéciales parmi lesquelles il faut mentionner celle de l'hexène-3 ol-I (4) et du pentène-3 ol-I (5).

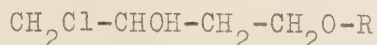
Les alcools primaires β éthyléniques



sont devenus, par contre, très accessibles du jour où H. NORMANT (6) a fait connaître une méthode générale de préparation à partir du tétrahydrofuranne et dont les rendements sont excellents. Le même auteur a étudié quelques propriétés de ces alcools : isomérisation par les acides et fixation de BrH (7).

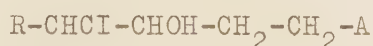
Nous nous sommes proposés de généraliser les travaux de PARISELLE quant à la fixation de l'acide hypochloreux sur la liaison éthylénique de ces alcools et de leurs dérivés.

Les travaux de cet auteur (3) font apparaître nettement l'influence de la fonction alcool sur la liaison éthylénique placée en β : ainsi la fixation de ClOH sur le buténol et ses dérivés conduit, presque exclusivement, aux composés du type :



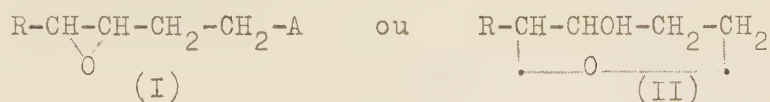
Nous avons obtenu des résultats sensiblement identiques avec leurs homologues ($\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ou $\text{n.C}_4\text{H}_9$) : le remplacement d'un atome d'hydrogène du groupe CH_2 terminal par de tels radicaux ne modifiant pas sensiblement la polarité de la liaison éthylénique.

On obtient, en effet, principalement les chlorhydrines :



(où $\text{A} = \text{OH}$; OCOCH_3 ; halogène; OC_2H_5)

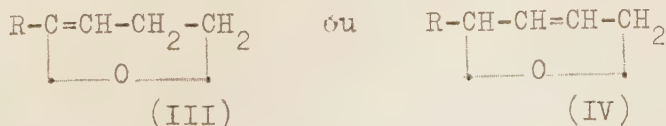
que la potasse cyclise en :



Les époxydes (I) nous ont permis de réaliser diverses réactions classiques d'addition (H_2O , ROH , amines) conduisant à des dérivés des triols I-3-4, dont la pureté laisse d'ailleurs à désirer.

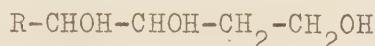
Les composés (II) ou alcoyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofurannes sont à peu près inconnus, sauf si $\text{R} = \text{H}$ (8).

Par déshydratation, ou mieux, par pyrolyse de leurs acétines, il se fait un mélange des dihydrofurannes isomères (III) et (IV)



Leur oxydation chromique, ou selon la méthode de OPPENAUER, engendre des alcoyl-2 céto-3 tétrahydrofurannes.

Enfin, par action de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ en excès, il nous a été possible de passer aux triols 1-3-4 ...



par l'intermédiaire des triacétines.

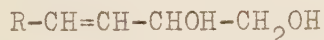
On peut encore obtenir ces triols par une méthode plus directe et plus avantageuse basée sur la réaction de SWERN, BILLEN et SCANLEN (9)



les monoformines étant aisément hydrolysables.

Les triols offrent un vaste champ d'expérimentation que nous n'avons pu aborder. Inversement, la déshydratation de ces triols permet de revenir aux alcools β éthyléniques et aux hydroxytétrahydrofurannes obtenus, cette fois, à un état de pureté très satisfaisante.

Nous avons étudié également les propriétés du groupement CH_2 situé en α de la liaison éthylénique et de la fonction alcool, en particulier son oxydation à l'anhydride sélénieux. Cette oxydation s'est révélée très avantageuse pour la préparation des α glycols α éthyléniques ...



et ne semble pas donner lieu, dans ce cas, à la transposition allylique.

Notre travail a ainsi pour bases, d'une part les propriétés additives de la liaison éthylénique, d'autre

part la réactivité du groupement allylique, caractères nettement accentués par la présence d'une fonction alcool en β .

Il comportera donc quatre parties :

- 1°) Préparation de quelques alcools primaires β éthyléniques et de dérivés de la fonction alcool;
- 2°) Fixation de ClOH sur ces différents composés; et cyclisation des chlorhydrines;
- 3°) Préparation et étude des triols I-3-4;
- 4°) Préparation des α glycols α éthyléniques.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur H. NORMANT qui a bien voulu accepter de diriger ces recherches et dont j'ai maintes fois apprécié les conseils si judicieux.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide qu'il m'a apportée et qui m'a permis de mener à bien ces travaux.

P R E M I E R E P A R T I E

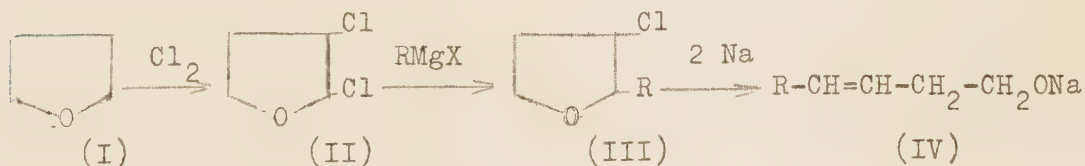
MATIERES PREMIERES

Alcools β éthyléniques et dérivés fonctionnels

P A R T I E T H E O R I Q U E

Les alcools primaires β éthyléniques ont été préparés, selon l'excellente technique préconisée par H. NORMANT (6), à partir du dichloro-2.3 tétrahydrofuranne (II) obtenu par chloruration du tétrahydrofuranne (I). La mobilité de l'atome de chlore situé en α du pont époxydique permet, par condensation avec les organo-magnésiens, de passer aux alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofurannes (III).

Pour des raisons pratiques, nous avons limité notre étude aux composés où $R = C_2H_5$ et nC_4H_9 :



Le rendement du passage II $\rightarrow$ III atteint, dans les deux cas, près de 90%. La rupture des composés (III) par le sodium divisé nous a ainsi fourni, avec un rendement supérieur à 90% :

1'héxène-3 ol-I ($R = C_2H_5$)
 et 1'octène-3 ol-I ($R = nC_4H_9$)

mélange d'isomères cis-trans qui n'ont pas été séparés.

Le butène-3 ol-I et le pentène-I ol-4 nécessaires à l'étude de l'oxydation par SeO_2 ont été obtenus selon la technique de OU KIOUN HOVO (2).

Les acétates des alcools primaires β éthyléniques se préparent, dans de très bonnes conditions, par chauffage de ces alcools avec $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ en excès. Il est d'ailleurs inutile d'isoler ceux-ci, car l'addition de CH_3COCl aux alcoolates bruts (IV) mène aux acétines, avec un rendement à peu près quantitatif.

Le traitement de ces mêmes alcoolates par $\text{SO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ fournit les dérivés éthoxylés (rendement de 85% environ).

Enfin le passage aux chlorures : $\text{R-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ a été réalisé par l'emploi de SOCl_2 ; en l'absence d'amine tertiaire, le rendement est voisin de 80%.

Le traitement de ces chlorures par $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ engendre, par élimination de ClH , des alcoyl-butadiènes; le taux de la transformation en dérivés éthoxylés ne dépasse pas alors 30%.

PARTIE EXPERIMENTALE

A - PREPARATION DES ALCOOLS PRIMAIRES β ETHYLENIQUES

Préparation des alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofurannes :

Dans un ballon de 2 l. à 3 cols, muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brôme et d'un agitateur à joint de mercure, on prépare, selon les méthodes classiques, une solution étherée de 2 mol. d'un halogéno-organo-magnésien. Lorsque la réaction est terminée, le ballon est refroidi extérieurement par un bain d'eau glacée. On y introduit, goutte à goutte, avec une bonne agitation, une



solution de une mol. de dichloro-2.3 tétrahydrofuranne (141g.) dans un égal volume d'éther anhydre, de manière à entretenir un reflux modéré de l'éther. Il est utile de refroidir pendant la première moitié de l'addition. L'opération dure environ une heure; l'agitation est ensuite poursuivie pendant une heure encore.

Pour obtenir de bons rendements, il est essentiel de respecter les proportions indiquées (1 mol. de dichlorotétrahydrofuranne pour 2 mol. d'halogéno-organo-magnésien) et d'utiliser un dichloré fraîchement distillé. Après hydrolyse, par environ 200 cc. de ClH glacé et étendu au demi, on obtient deux couches limpides : la couche aqueuse est décantée et extraite à l'éther. Les solutions éthérées réunies sont neutralisées par une solution concentrée de CO_3HNa , lavées et séchées sur SO_4Na_2 .

Si l'on utilise au départ le bromure d'éthylmagnésium, on recueille, après élimination de l'éther, environ 120 g. d'éthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne, passant entre 48 et 52° sous 12 mm. Le rendement atteint donc, au moins 89%.

Dans les mêmes conditions, on obtient, à partir du chlorure de butyle, le butyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne bouillant à 83-84° sous 12 mm, avec un rendement d'environ 90%.

Passage aux alcools β éthyléniques :

Pour la réaction d'ouverture de l'époxyde halogéné, on emploie du sodium finement divisé au sein du toluène; ce solvant est ensuite remplacé par de l'éther sec. Dans un ballon de 1 l. à 3 cols muni d'un réfrigérant ascendant, d'une ampoule à brôme et d'un agitateur à joint de mercure, on introduit 46 g. de Na en poudre, recouvert par environ 200 cc. d'éther anhydre. Tout en

agitant, on fait tomber goutte à goutte 1 mol. d'alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne (soit 134,5 g. si l'on utilise l'éthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne). La mise en route de la réaction nécessite quelques cc. de produit pur; il se développe alors une vive coloration violette. La suite de l'addition s'effectue avec un produit dilué dans un égal volume d'éther anhydre, afin d'atténuer la vivacité de la réaction. Le débit est réglé de manière à entretenir un doux reflux de l'éther. L'achèvement de cette opération demande environ une heure, une addition trop rapide risquant d'enrober le sodium dans le ClNa formé. On chauffe ensuite le ballon au bain-marie à reflux de l'éther durant 5 à 8 heures, jusqu'à obtention d'une bouillie bien blanche.

Cette bouillie d'alcoolate et de ClNa sera utilisée telle quelle pour la préparation des acétines et éthyliques des alcools β éthyléniques. Pour obtenir les alcools, il suffit d'introduire avec précaution dans le ballon quelques cc. d'eau (afin de détruire le Na éventuellement inattaqué); puis une solution de SO_4H_2 dilué jusqu'à légère acidification. On ajoute ensuite suffisamment d'eau pour solubiliser les sels et déterminer la formation de deux couches limpides. La couche aqueuse est extraite deux fois à l'éther : les solutions éthérées sont réunies, neutralisées avec une solution concentrée de CO_3HNa , séchées sur SO_4Na_2 .

Après élimination de l'éther, on recueille l'alcool attendu avec un rendement supérieur à 90%.

L'hexène-3 ol-I bout à 60° sous 12 mm.

L'octène-3 ol-I bout à 86° sous 12 mm.

PREPARATION DES ACETATES

Les acétates d'hexényle et d'octényle ont été préparés avec un excellent rendement par chauffage des alcools correspondants en présence de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ en excès.

Il est plus simple de traiter directement la bouillie d'alcoolate et de ClNa résultant de la réaction d'ouverture précédente, par une quantité calculée de chlorure d'acétyle. Pour une opération portant sur une mol. d'alcoolate, on utilise 90 g. de $\text{CH}_3\text{-COCl}$ (1 mol. + 10 à 12% en excès). L'addition s'effectue avec précautions et en agitant, en une $\frac{1}{2}$ heure; elle s'accompagne d'un dégagement de chaleur notable, mais n'est complète qu'après 3 ou 4 heures de chauffage au bain-marie à reflux de l'éther. On ajoute de l'eau jusqu'à obtention de deux couches limpides, et l'on poursuit comme dans le cas de l'alcool.

Le rendement en acétate, calculé à partir de l'alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne mis en oeuvre atteint 90%.

PREPARATION DE DERIVES CHLORES :



Ces dérivés se préparent aisément selon la méthode de DARZENS (10), en traitant les alcools primaires β éthyléniques par le chlorure de thionyle. Nous avons d'abord opéré en faisant réagir goutte à goutte le chlorure de thionyle sur un mélange, en proportions égales, d'alcool β éthylénique et de diméthyl-aniline, refroidi énergiquement. On observe la formation d'abondants

cristaux de chlorhydrate de l'amine et un vif dégagement de SO_2 absorbé dans des flacons laveurs à lessive de soude. On chauffe doucement au bain-marie jusqu'à cessation du dégagement gazeux. Par élévation progressive de la température, on voit distiller un produit brut, vers $130-135^\circ$ sous 760 mm si l'alcool traité est l'hexénol, vers $70-75^\circ$ sous 20 mm dans le cas de l'octénol. Il reste néanmoins dans le ballon un important résidu indistillable. Le distillat brut, fortement coloré en brun, est lavé plusieurs fois à l'eau puis avec une solution de soude à 10%. La solution aqueuse est extraite une fois à l'éther; les solutions étherées, réunies, sont lavées à l'eau et séchées sur Cl_2Ca .

Nous avons ainsi obtenu :

$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_2\text{H}_5$ distillant à 130° sous 760 mm.
et $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_4\text{H}_9$ bouillant à 61° sous 10 mm.

Dans les deux cas, le rendement ne dépasse pas 65 à 75%.

Les rendements sont élevés à près de 80% en traitant l'alcool β éthylénique par le chlorure de thionyle en l'absence d'amine : l'addition de SOCl_2 provoque une réaction immédiate mais la cessation du dégagement gazeux nécessite un chauffage de plusieurs heures au bain-marie tiède; après quoi on distille :

Les chlorures bruts ainsi obtenus sont traités comme ci-dessus et redistillés.

PREPARATION DE DERIVES ETHOXYLES

A) - à partir des chlorures : $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}$.
par action d'éthylate de Na, suivant la réaction :

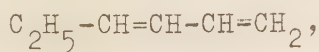




On prépare une solution d'éthylate de sodium en traitant 12,5 g. de Na (environ 0,5 mol.) par 200 cc. d'alcool éthylique absolu. Cette solution d'alcoolate encore tiède est mise rapidement en présence de 64 g. de chloro-1 Hexène-3 (soit 0,5 mol.). On chauffe pendant 4 heures à reflux de l'alcool. Après refroidissement, le dépôt abondant de ClNa est filtré, séché, pesé : on obtient environ 70% du poids correspondant à une réaction complète. L'alcool est éliminé en grande partie par chauffage jusqu'à la température de 102° dans le ballon. Le nouveau dépôt solide est repris par l'eau, ce qui détermine la formation de deux couches. La phase aqueuse est extraite à l'éther à trois reprises. L'alcool distillé entraîne des produits volatils : on l'étend de trois fois son volume d'eau et l'on décante la couche légère qui se forme. La couche hydro-alcoolique est extraite également à l'éther. Les solutions éthérées sont toutes réunies et séchées sur SO_4Na_2 .

Leur distillation, effectuée d'abord à pression ordinaire, fournit un mélange d'éther et de produits légers que l'on rectifie très soigneusement à l'aide d'une colonne à spirale de 1 m. pourvue d'un rétrogradateur. On recueille d'abord :

de l'éther de 34,5 à 36°;
et vers 69-72°, 12 g. d'un produit identifié avec l'éthyl-butadiène.



du à l'enlèvement de ClH par l'éthylate ... (le même composé a été obtenu en traitant, dans un récipient de fonte, le chloro-1 hexène-3 par de la potasse sèche pulvérisée).

Le liquide résiduel est joint au reliquat du premier tour et la distillation est poursuivie sous un vide modéré. On obtient, après plusieurs rectifications et séjour sur Na, 19 g. d'un produit passant à 55° sous 25 mm.

Les constantes de ce composé :

$$\text{Eb.} = 55^{\circ} \quad , \quad n = 1,4210 \quad , \quad D_{4}^{15} = 0,806$$

/25 mm 15 4

sont en bon accord avec celles de l'éthoxy-1 hexène-3 étudié plus loin et préparé ultérieurement suivant d'autres méthodes.

Les mêmes opérations, appliquées au chloro-1 octène-3, ont fourni un mélange de composition comparable de :

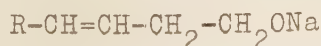
butyl-butadiène $\text{C}_4\text{H}_9\text{-CH=CH-CH=CH}_2$, Eb. = 110-114° ,
/760 mm
et d'éthoxy-1 octène-3 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH=CH-C}_4\text{H}_9$

$$\text{Eb.} = 70^{\circ} \quad , \quad n = 1,4305 \quad , \quad D_{4}^{15} = 0,806$$

/10 mm 15 4

Dans ces deux essais, le rendement en éther-oxyde, calculé à partir du produit chloré initial, ne dépasse pas 30% et n'a pu être amélioré par une réaction ménagée à la température de 65°.

Cette méthode a été abandonnée, l'éthoxy-1 hexène-3 et l'éthoxy-1 octène-3 étant beaucoup plus accessibles à partir des alcoolates :



B) - à partir des alcoolates : $R-CH=CH-CH_2-CH_2-ONa$
et du sulfate neutre d'éthyle :

Dans l'appareil utilisé pour la réaction d'un alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne sur le sodium, on additionne lentement et en agitant le sulfate neutre d'éthyle technique, à la bouillie de $ClNa$ et d'alcoolate, dans les proportions de : 1 mol. de $SO_4(C_2H_5)_2$ pour 1 mol. d'alcoyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne. Au bout d'un quart d'heure environ, le mélange s'échauffe provoquant un reflux régulier de l'éther qui dure près d'une heure; on achève la réaction par chauffage de deux heures au bain-marie tiède. Le contenu du ballon, très visqueux, se prend en gelée. On introduit de l'eau en quantité suffisante pour obtenir deux couches limpides. La couche aqueuse, nettement basique, est légèrement acidifiée par quelques cc. de SO_4H_2 à 10%, puis neutralisée par un peu de bicarbonate et extraite une fois à l'éther; l'extract éthéré est ajouté à la phase organique, lavé une fois à l'eau et séché sur SO_4Na_2 .

Ethoxy-1 hexène-3 ($C_8H_{16}O$) :

L'éthoxy-1 hexène-3 brut, bouillant à 50-55° sous 25 mm, est ainsi obtenu avec un rendement de 90%. Après séjour prolongé sur sodium et distillation, on obtient un produit passant à 55° sous 25 mm; le rendement, calculé à partir de l'éthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne initial, est de 85%.

C'est un liquide d'odeur fruitée, dont voici les constantes :

$D_4^{17} = 0,799$; $n_{17} = 1,4205$; RM calculée = 40,33 ; RM obs. = 40,58

Analyse :

calculé pour $C_8H_{16}O$: C% = 75,00 H% = 12,50

trouvé - - : C% = 74,51 H% = 12,36

Ethoxy-1 octène-3 ($C_{10}H_{20}O$) :

Ce composé a été obtenu de façon analogue à partir de 0,6 mol. de butyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne. On recueille à 75-78° sous 13 mm, 93 g. de distillat qu'on abandonne 24 heures sur sodium. On en isole l'éthoxy-1 octène-3 par rectification à 76° sous 13 mm, avec un rendement de 87% (calculé à partir du butyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne initial).

Les constantes sont les suivantes :

$D_{40}^{15} = 0,804$; $n_{15}^{15} = 1,4300$; RM calculée = 49,57 ; RM obs. = 50,1

Analyse :

calculé pour $C_{10}H_{20}O$: C% = 76,92 H% = 12,82 ;

trouvé - - : C% = 77,11 H% = 13,10.



D E U X I E M E P A R T I E

FIXATION DE ClOH SUR DIVERS COMPOSES β ETHYLENIQUES ET CYCLISATION DES CHLORHYDRINES OBTENUES

P A R T I E T H E O R I Q U E

Les additions dissymétriques au butène-3 ol-1 ou à ses dérivés (β) dont la double liaison est nettement polarisée conduisent pratiquement à un composé unique :

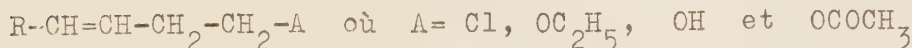


Cette polarisation n'est pas due cependant à la seule influence α , mais encore à celle des groupements fonctionnels présents. Ainsi l'addition de ClOH à un alcool γ éthylénique, le pentène-4 ol-1 (11), donne un mélange de deux chlorhydrines :



où d'ailleurs la première prédomine très nettement.

Nous avons étudié la fixation de ClOH sur divers composés β éthyléniques présentant des fonctions diverses du type :



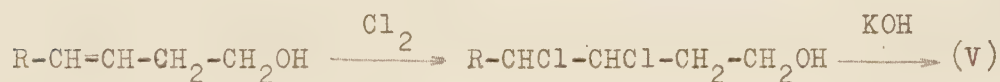
et nous avons obtenu, dans tous les cas, des mélanges de chlorhydrines avec des rendements variant de 75 à 98%.

on connaît d'ailleurs des réarrangements analogues (12). Ce même composé (IV) résulte de la fermeture en γ de la chlorhydrine (II) et l'on voit ainsi que (I) et (II) peuvent donner lieu à un même corps (IV) : On ne peut donc se faire une idée, par cette méthode, de la composition du mélange des chlorhydrines.

Il se fait, en outre, un tétrahydrofuranne β halogéné (V) dont la formation est naturelle dans le cas da :



mais qui, pour les alcools ou leurs acétines semble résulter plutôt de l'addition partielle de Cl_2 à la liaison double :



Il faut noter cependant que si $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, il ne se forme que 2 à 3% de (V) pour 98-97% de (IV), d'ailleurs facilement séparables.

En résumé, la cyclisation des chlorhydrines du type :

$\text{R-CHOH-CHCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-A}$ ou $\text{R-CHCl-CHOH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-A}$ en dehors du cas où $\text{A} = \text{Cl}$, conduit, lorsque $\text{A} = \text{OC}_2\text{H}_5$, d'une façon presque satisfaisante aux époxydes et quand $\text{A} = \text{OH}$ ou OCOCH_3 aux hydroxytétrahydrofurannes avec des rendements de 50 à 55%.

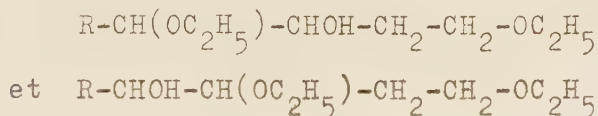
Les époxydes $\text{R-CH-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OC}_2\text{H}_5$ se sont

révélés assez peu réactifs : ils sont sans action sur les solutions de sels de magnésium; l'addition de $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ a échoué, mais avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$, il se forme un amino-alcool dont la structure n'a pas été établie avec certitude. L'action de ces amines a été réalisée suivant les méthodes préconisées par TIFFENEAU (13) et par FOURNEAU et ses élèves (14).

La fixation d'eau, en présence de SO_4H_2 , nécessite un chauffage prolongé et fournit, avec un rendement de 75%, les éthers m $\grave{a}$ no-éthoxylés des triols 1-3-4 :



Les dérivés di-éthoxylés de ces triols proviennent de la rupture des époxydes par $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en présence de SO_4H_2 . A la distillation on observe deux paliers correspondant sans doute aux deux isomères possibles :



qui n'ont pas été séparés.

Les alcoyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofurannes(IV) ne semblent pas avoir été très étudiés, à part celui où $\text{R} = \text{H}$ décrit par PARISELLE (8), et quelques représentants mono et diméthylés (15).

La fonction alcool a été mise en évidence par la formation d'acétate dans des conditions douces et de phényluréthane. Son caractère secondaire se déduit de son oxydation en cétone par le mélange sulfo-chromique et de sa déshydrogénation selon la méthode de OPPENAUER.

La structure hétérocyclique a été établie par traitement à $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ qui fournit une triacétine qui sera examinée dans la troisième partie. Elle découle encore de la pyrolyse de l'acétate vers $460-480^\circ$ qui conduit à un mélange des isomères dihydrofuranniques α et β , environ 60-70% de la forme α et 25-30% de la forme β :



Ces résultats rappellent ceux obtenus par H. NORMANT (16) dans l'enlèvement d'hydracide aux β halogéno tétrahydrofurannes qui donnent également un mélange des isomères β et α où ce dernier est dominant (66%). Pour la séparation et la caractérisation de ces composés, nous avons utilisé la technique décrite par cet auteur.

Dans la troisième partie de ce travail, nous verrons que la déshydratation des triols 1-3-4 conduit également aux hydroxytétrahydrofurannes



obtenus d'ailleurs cette fois très purs.

Pour la clarté de l'exposé expérimental, nous le diviserons en deux chapitres :

CHAPITRE I - Préparation et propriétés des époxydes;

CHAPITRE II- Préparation et étude des β hydroxytétrahydrofurannes.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

GENERALITES

Préparation des chlorhydrines

Elles ont été obtenues en fixant ClOH, préparé suivant la méthode de DETOEUF (17), sur les composés β éthyléniques.

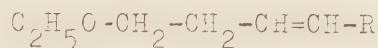
Dans un ballon de 500 cc. muni d'un agitateur, on introduit 0,5 mol. du composé éthylénique étudié, 15 à 20 cc. d'acide acétique et une solution de mono-chloro-urée correspondant exactement à 0,5 mol. de ClOH. Après quelques minutes d'agitation, la température du mélange s'élève et il est souvent nécessaire de le refroidir extérieurement par de la glace. Dans certains cas, cette réaction effectuée avec un rendement de 98%, n'a cependant pas donné lieu à une élévation de température notable. Le dégagement de chaleur diminue ensuite et devient inappréciable 1 heure après le début de l'opération. On suit la marche de la réaction par titrage iodométrique de prélèvements : au bout de 2 heures, 90% de la mono-chloro-urée a généralement disparu. On chauffe ensuite le ballon au bain-marie vers 60° pendant 2 ou 3 heures. Un nouveau titrage ne révèle plus alors que 1% de ClOH environ. On arrête l'agitation et l'on voit le liquide se séparer en deux couches, la chlorhydrine élaborée formant une couche huileuse plus réfringente. On décante, on épuise à l'éther; la couche éthérée est neutralisée par une solution concentrée de CO_3HNa , puis séchée sur SO_4Na_2 .

Après élimination de l'éther, les chlorhydrines obtenues ont été souvent utilisées sans distillation préalable, surtout dans le cas de dérivés à point d'ébullition élevé. On a néanmoins intérêt à rectifier sommairement ces chlorhydrines pour éliminer la faible fraction de produits plus volatils qui les accompagnent.

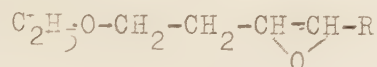
C H A P I T R E 1

PREPARATION ET PROPRIETES DES EPOXYDES

A - Action de la potasse sur les chlorhydrines dérivant des composés



Par action de la potasse, ces chlorhydrines ne peuvent conduire qu'à des époxydes du type



Préparation de l'éthoxy-1 époxy-3.4 hexane ($C_8H_{16}O_2$) :

a) En milieu éthéré.

Dans un ballon à trois cols muni d'un agitateur à joint de mercure, d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brôme, on introduit 14 g. de potasse pulvérisée (soit 0,2 mol. + un excès de 25%). On recouvre par 100 cc. d'éther et après mise en route de l'agitation, on fait tomber lentement 0,2 mol. de chlorhydrine sommairement rectifiée. La chaleur dégagée par la réaction provoque le reflux de l'éther que l'on maintient ensuite 4 ou 5 heures par chauffage au bain-marie tiède. La bouillie jaune-clair est filtrée, on lave le dépôt salin à l'éther et on sèche le filtrat sur SO_4Na_2 .

Après distillation et rectification, on isole approximativement :

11 g. d'époxyde à 63° sous 10 mm., correspondant à un rendement de 38%; on récupère en outre 20 g. de chlorhydrine, soit environ 60% de la quantité mise en oeuvre.

D'autres essais réalisés à plus grande échelle (0,5 mol.), en utilisant un excès en potasse de 50% (soit 0,75 mol.), les autres conditions opératoires restant inchangées, ont permis de recueillir le même époxyde avec un rendement approximatif de 45%, tout en récupérant la presque totalité de la chlorhydrine non transformée.

b) En milieu alcoolique.

Dans un ballon de 250 cc. à deux tubulures muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brôme, on fait réagir 34 g. de la même chlorhydrine (0,2 mol.) sur une solution de 14 g. de potasse dans 100 cc. d'alcool à 95°. On note un échauffement sensible et l'on porte le mélange à reflux de l'alcool pendant 5 heures. Il se forme un abondant dépôt de ClK tandis que la solution se colore en rouge. Après filtration et lavage du précipité à l'alcool à 95°, on élimine lentement l'alcool à la pression atmosphérique jusqu'à ce qu'un thermomètre plongé dans le liquide indique une température supérieure à 100°. Ce liquide, repris par l'éther, est ensuite séché sur SO_4Na_2 .

Par distillation, on isole :

14 g. d'époxyde à 63° sous 10 mm., soit un rendement d'environ 55%, mais la présence de goudrons dans les queues de distillation réduit considérablement la proportion de chlorhydrine récupérée.

Les constantes du produit isolé sont :

$$\text{Eb.} = 63^\circ \quad , \quad D_{4}^{15,5} \quad 0,913 \quad , \quad n_{15,5} \quad 1,4240$$

$$\text{Rm calculée} = 40,24 \quad , \quad \text{RM observée} = 40,24$$

Il semble retenir l'eau énergiquement, malgré l'action répétée de CO_3K_2 . Après rectification poussée, l'essai

à la flamme décèle encore des traces de chlore. Sa purification paraît de ce fait assez délicate et l'analyse est loin d'être satisfaisante :

calculé pour $C_8H_{16}O_2$: C%=66,66 H%= 11,11

trouvé - - : C%=65,50 H%= 10,60

Préparation de l'éthoxy-1 époxy-3.4 octane ($C_{10}H_{20}O_2$) :

Il a été obtenu dans des conditions opératoires identiques, avec un rendement de 45 à 50%.

En voici les constantes :

Eb.= 93° ; $D_4^{15} = 0,898$, $n_D^{15} = 1,4350$, RM cal.=49,48 RM ob.=49,90

L'obtention d'un produit pur semble ici aussi délicate que dans le cas précédent.

Analyse :

calculé pour $C_{10}H_{20}O_2$: C%= 69,76 H%= 11,62

trouvé " " : C%= 69,28 H%= 11,64

B - Réactions d'addition sur les époxydes précédents.

Addition d'amines :

a) Action de la di-éthyl-amine.

10 g. de di-éthyl-amine ont été mélangés à 14,4 g.

(0,1 mol.) de l'époxyde $C_2H_5O-CH_2-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{CH-CH}}-C_2H_5$,
additionné d'une goutte d'eau.

On chauffe pendant 8 heures à reflux de l'amine, la température du mélange atteignant alors 68°. Après refroidissement, on agite avec 150 cc. de HCl au demi, de manière à transformer les amines en chlorhydrates solubles. On voit alors se former deux couches, du fait de la présence d'époxyde non utilisé. Le mélange est extrait à trois reprises avec 50 cc. d'éther. La solution étherée obtenue est ensuite neutralisée par une solution concentrée de CO_3HNa et séchée sur SO_4Na_2 . Après élimination de l'éther, on recueille par distillation 13 g. de l'époxyde initial à 65-66° sous 12 mm. (soit 90% de la quantité mise en oeuvre). La couche aqueuse, refroidie par un mélange glace-sel, est neutralisée et saturée de potasse : l'amine est relarguée, décantée et on filtre la solution que l'on extrait soigneusement à l'éther. L'amine jointe aux extraits étherés est séchée sur CO_3K_2 . La distillation de cette solution redonne uniquement de la di-éthyl-amine à 55,5° sous 760 mm.

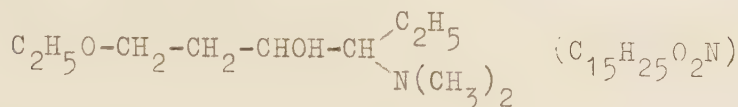
D'autres essais ont été réalisés en chauffant le même mélange en tube scellé, pendant 10 à 12 heures, à 130 et à 160°. La dernière opération effectuée à 160°, n'a permis d'obtenir, après récupération d'environ 80% des produits initiaux, que quelques cc. d'un liquide huileux souillé de goudrons.

b) Action de la mono-méthyl-aniline.

On met en présence 14,4 g. d'éthoxy-1 oxy-3.4 hexane (0,1 mol.) et 26 g. de mono-méthyl-aniline additionnée d'une goutte d'eau. On maintient ce mélange durant 10 heures à 185° : le liquide brunit mais il ne se forme pas de goudrons. Le traitement est ensuite poursuivi comme dans le cas précédent. On ne récupère que 30% de l'époxyde mis en oeuvre.

Après élimination de la mono-méthyl-aniline non fixée, on isole l'amino-alcool attendu à 135-136° sous

0,8mm., avec un rendement de 40% (soit 10 g. d'aminolcoöl); probablement :



Constantes :

$$n_{\bar{2}7}^{27} 1,5275, \quad D_4^{27} = 1,007, \quad \text{RM cal.} = 76,51 \quad \text{RM obs.} = 76,68$$

Analyse :

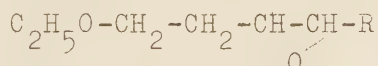
calculé pour $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$: N% = 5,57%

trouvé - - : N% = 5,52%

Il donne un picrate huileux.

Addition d'eau :

Si à 10 g. d'un époxyde :

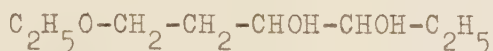


on ajoute 50 cc. d'eau et quelques gouttes de SO_4H_2 concentré, on ne constate aucun dégagement de chaleur appréciable, même en émulsionnant le mélange. Après plusieurs heures d'agitation, on observe toujours la présence de deux couches au repos du liquide. Il est nécessaire de le chauffer 3 ou 4 heures à douce ébullition (à peu près 100°) pour voir la couche supérieure disparaître en partie. Les glycols formés possèdent en effet une solubilité assez faible dans l'eau, plus importante pour le composé où $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ que $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$.

On introduit ensuite dans le même ballon de la baryte pulvérisée (2 g. environ) en quantité suffisante pour neutraliser l'acide sulfurique du mélange et l'on

produit une bonne agitation pendant quelques minutes. La solution aqueuse est épuisée à l'éther durant une journée dans un appareil à extraction continue. La solution étherée ainsi obtenue est séchée sur SO_4Na_2 et fournit par distillation une faible fraction d'époxyde non transformé et l'éthoxy-glycol attendu.

- Ethoxy-1 hexanediol-3.4 ($\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$) :



Suivant le traitement indiqué, nous avons obtenu :

1°) sous 10 mm., entre 60-70°, l'époxyde non transformé (environ 20% de la quantité initiale);

2°) sous 2 mm., à 100-102°, le glycol attendu avec un rendement brut de 75%

Après rectification, le coeur de la fraction 2 présente les constantes suivantes :

Eb. = 100,5° , $n_{15,5} = 1,4495$, $D_4^{15,5} = 0,996$,
/2 mm.

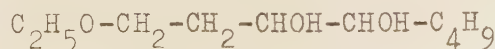
RM calculée = 43,84 , RM observée = 43,69

Analyse :

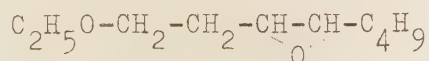
calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{O}_3$: C% = 59,25 H% = 11,11

trouvé - - : C% = 59,06 H% = 11,16

- Ethoxy-1 octanediol-3.4 ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$) :



préparé à partir de l'époxyde :



On obtient finalement :

1°) vers 90-95° sous 10 mm., 20% de l'époxyde initial;

2°) à 102-105° sous 0,5 mm., le glycol

$C_2H_5O-CH_2-CH_2-CHOH-CHOH-C_4H_9$, qui, rectifié, bout à 104° sous 0,5 mm. Le rendement atteint 75%.

Les constantes sont :

$n_{18,5} = 1,4525$, $D_{4}^{18,5} = 0,965$, RM calc. = 53,08 , RM ob. = 53,16

Analyse :

calculé pour $C_{10}H_{22}O_3$: C% = 63,15 H% = 11,57

trouvé - - : C% = 62,34 H% = 11,23

Il est possible que ce composé se déshydrate partiellement.

Fixation d'alcool éthylique :

Cette fixation est catalysée par une trace de SO_4H_2 .

On obtient ainsi des dérivés di-éthoxylés des triols 1-3-4.

- Dérivé di-éthoxylé de l'hexane-triol 1-3-4 ($C_{10}H_{22}O_3$)

On additionne : 10 g. de l'époxyde $C_2H_5O-CH_2-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}-C_2H_5$, 15 g. d'alcool éthylique absolu

et deux gouttes de SO_4H_2 concentré. On note un léger échauffement (4°); on chauffe ce mélange homogène $\frac{1}{2}$ journée à reflux de l'alcool. La neutralisation de l'acide sulfurique est obtenue par agitation sur secoueuse mécanique avec 2 g. de baryte pulvérisée. Le précipité de baryte et de SO_4Ba est filtré; on élimine ensuite l'alcool éthylique

par distillation à la pression atmosphérique.

La distillation, poursuivie sous 10 mm., permet d'obtenir :

1°) entre 60 et 70°, 3 g. d'époxyde (soit 30% de la quantité initiale);

2°) à 100-104°, 8 g. du di-éthoxy-alcool correspondant.
(soit un rendement approximatif de 60%).

Une rectification portant sur 15 g. de ce dérivé a permis d'observer sous 10 mm., deux paliers nets à 101 et 104°, qui pourraient correspondre à la présence de deux isomères, avec prédominance de la fraction :

Eb. = 101° sous 10 mm.

Nous indiquons les constantes relevées :

Eb. = 101° , $n_{15,5}^D = 1,4350$, $D_4^{15,5} = 0,929$
/10 mm.

RM calculée = 53,20 , RM observée = 53,36

pour un échantillon dont l'analyse n'est pas satisfaisante :

calculé pour $C_{10}H_{22}O_3$: C% = 63,15 H% = 11,57

trouvé - - : C% = 62,21 H% = 11,10

- Dérivé di-éthoxylé de l'octane-triol 1-3-4 ($C_{12}H_{26}O_3$) :

Dans des conditions opératoires identiques, on obtient à partir de 14 g. de l'époxyde

$C_2H_5O-CH_2-CH_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-\text{CH}-C_4H_9$, 12 g. du dérivé attendu :



entre 125-130° sous 12 mm.; (rendement : 56%)

Par rectification, on isole une fraction passant à 126° sous 11 mm.

Constantes :

$n_{18} = 1,4415$, $D_4^{18} = 0,917$, RM calc. = 62,44, RM obs. = 62,77

Analyse :

calculé pour $C_{12}H_{26}O_3$: C% = 66,05 H% = 11,92

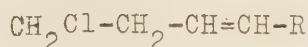
trouvé - - : C% = 65,22 H% = 11,87

C H A P I T R E 1 1

PREPARATION ET ETUDE DES HYDROXYTETRAHYDROFURANNES

A - Action de la potasse sur les chlorhydrines

dérivées des composés :



1°) Action de la potasse dans l'éther :

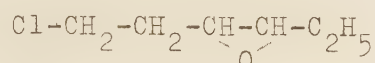
34 g. de la chlorhydrine supposée :
 $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHCl}-\text{C}_2\text{H}_5$ (soit 0,2 mol.) ont été traités par 11 g. de potasse pulvérisée. Dans un ballon de 500 cc. à 3 cols muni d'un réfrigérant ascendant, d'un agitateur à joint de mercure et d'une ampoule à brôme, on introduit 11 g. de potasse en poudre (soit un excès de 25% sur la quantité théorique); on recouvre ce dépôt par 150 cc. d'éther et l'on fait tomber la chlorhydrine goutte à goutte sur ce mélange, en produisant une vive agitation. On observe un échauffement sensible qui détermine le reflux de l'éther. On maintient ce reflux pendant 4 ou 5 heures par chauffage au bain-marie tiède, tout en poursuivant l'agitation. Après refroidissement et décantation, le dépôt de sels de potassium est filtré, lavé à l'éther. La faible couche aqueuse formée est décantée et la solution étherée séchée sur CO_3K_2 .

Après élimination de l'éther, une première distillation a permis d'obtenir :

- 1) - entre 50 et 60° sous 11 mm., une fraction de 11 g. pouvant faire pressentir la transformation d'environ 40% de la chlorhydrine initiale;
- 2) - entre 88 et 95° sous 11 mm., une deuxième fraction de 17 g.

Par des rectifications délicates, on isole de chacune de ces fractions :

- 1) - à 48-52° sous 11 mm., une fraction de 2,5 g. identifiée avec l'éthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne; (par action de Na sur le produit de plusieurs essais identiques, on a effectivement obtenu l'hexène-3 ol-1).
- 2) - à 61° sous 11 mm., 8 g. d'un produit identifié avec le chloro-1 époxy-3.4 hexane :



Le rendement ne serait donc que de 30% environ.

Les constantes sont :

$$D_{4,5}^{14,5} = 1,0442, \quad n_{14,5} = 1,4465, \quad \text{RM cal.} = 34,22, \quad \text{RM ob.} = 34,38$$

Mais ce composé n'a pu être obtenu à l'état suffisamment pur pour permettre un dosage du Cl% satisfaisant.

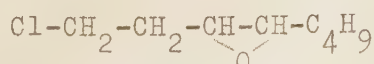
- 3) - quelques cc. passent vers 88-91° et pourraient être constitués par de l'éthyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne. Après un léger ralentissement, la distillation se poursuit à 95-96°.

Les constantes obtenues à par-tie des queues de cette dernière fraction :

$$n_{15} = 1,4795 \quad \text{et} \quad D_4^{15} = 1,214$$

sont en bon accord avec celles fournies par la chlorhydrine initiale.

Des essais similaires effectués sur la chlorhydrine dérivée du chloro-1 octène-3, en vue d'obtenir l'époxyde homologue :



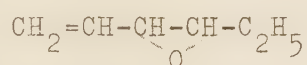
ont permis d'isoler dans les mêmes conditions opératoires,

à côté d'une fraction légère entre 60 et 86° sous 10 mm. et de queues passant vers 110-116° sous 10 mm. (constituées par de la chlorhydrine), une fraction intermédiaire bouillant à 90-93° sous 10 mm., correspondant à l'époxyde attendu. Dans ce cas également, le rendement ne dépasse pas 30%.

2°) Action de la potasse alcoolique :

Dans le but d'améliorer le rendement de ces réactions, d'autres essais ont été entrepris en traitant les mêmes chlorhydrines par une solution de potasse alcoolique. Il se produit un fort échauffement et l'on maintient la température à reflux de l'alcool pendant 3 à 4 heures. Le précipité de sels est filtré, lavé à l'alcool. On élimine l'alcool par distillation à la pression atmosphérique.

Dans le cas des dérivés en C₆, ce distillat se trouble par addition d'eau et semble entraîner un produit qui pourrait être l'hexène-1.2 époxy-3.4 :



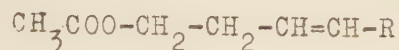
Dans le cas des dérivés en C₈, on peut isoler une fraction légère passant vers 45-50° sous 18 mm.

Après départ de l'alcool, la distillation poursuivie sous pression réduite donne des résultats semblables à ceux des essais effectués en présence d'éther, mais fournit moins de chlorhydrine récupérée.

La médiocrité des rendements et les difficultés d'isolement et de purification des produits obtenus, ont déterminé l'abandon des travaux entrepris sur ces di-chlorhydrines.

B - Action de la potasse sur les chlorhydrines

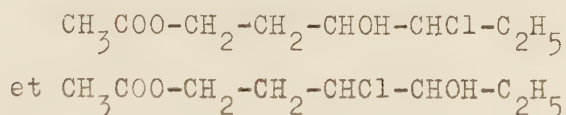
dérivant des composés :



1°) Chlorhydrines dérivées de l'acétate d'hexéyle.

a) Action de la potasse dans l'éther :

Suivant la technique utilisée pour les chlorhydrines précédentes, on a fait réagir 0,5 mol. du mélange des chlorhydrines :



sur de la potasse finement pulvérisée, prise en excès (1,1 mol. soit 62 g.) et recouverte par 150 cc. d'éther.

Dans les premiers essais, la potasse pulvérisée était introduite par petites portions dans la solution de chlorhydrine dans l'éther. Il en résultait un échauffement considérable et un reflux de l'éther gênant la poursuite de l'opération; il était par suite délicat d'opérer sur des quantités importantes de produit. Il a paru préférable d'introduire la chlorhydrine goutte à goutte sur le mélange vivement agité d'éther et de potasse. On chauffe ensuite au bain-marie à reflux de l'éther pendant cinq ou six heures, tout en maintenant l'agitation. La bouillie de sels s'épaissit et devient jaune-clair. La solution refroidie est décantée et filtrée; le dépôt salin est lavé à l'éther; on élimine par décantation la faible couche aqueuse formée et l'on sèche la solution étherée sur SO_4Na_2 .

Après élimination de l'éther à la pression atmosphérique, on poursuit la distillation sous 13 mm. et l'on obtient trois fractions brutes :

- 1°) des têtes de 50 à 70°
- 2°) 30 g. d'un produit passant entre 90 et 98°;
- 3°) entre 110-130°, une fraction de queue de 30 g. environ;

Il ne reste dans le ballon que quelques cc. de goudrons indistillables.

Par rectification de chacune de ces fractions, on isole les produits suivants :

- 1°) à 49-52° sous 13 mm., 3,4g d'éthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne. Le faible pourcentage de ce composé (approximativement 5%) peut être abaissé à moins de 2% si l'on prend soin de bien priver la chlorhydrine initiale de la faible portion de di-chlorhydrine due à la fixation de chlore sur la liaison éthylénique. Plusieurs fractions identiques ont été réunies et soumises à l'action de sodium pulvérisé : on obtient de l'hexénol suivant le processus déjà décrit (p. 5).
- 2°) à 93° sous 13 mm., 31 g. d'un composé identifié avec l'éthyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne. Le rendement atteint donc ici 54%.
- 3°) entre 110 et 130° sous 13 mm. un mélange de la chlorhydrine initiale et de l'alcool résultant de sa saponification, soit 20 à 25% de la quantité mise en oeuvre. Dans le but d'en opérer la désacétylation, 30 g. de cette fraction ont été traités par 27 g. de méthanol à 1% de ClH; cette solution est chauffée 3 ou 4 heures à reflux de l'alcool méthylique. Après départ du méthanol, on isole uniquement à 114-118° sous 13 mm., 22 g. d'un produit identique à la chlorhydrine obtenue pour fixation de ClOH sur l'hexénol. Par action de potasse en présence d'éther, ce distillat donne des résultats très semblables à ceux de l'opération précédente.

On a cherché à améliorer le rendement de la réaction de cyclisation précédente. Lors des nombreuses opérations ainsi effectuées, ce rendement atteignait 50 à 57% de la quantité théorique. Il n'a pu être amélioré par la prolongation de l'action de la potasse sur la solution de chlorhydrine dans l'éther : Dans ces conditions, au contraire, l'alcoyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne formé semble se résinifier; le même inconvénient se produit en présence d'un trop grand excès de potasse ou du fait d'un défaut d'éther : Le rendement peut alors devenir pratiquement nul, par suite de la formation abondante de résines indistillables.

b) Action de la potasse dans le benzène :

Dans un récipient en fonte de 500 cc. à un seul col muni d'un réfrigérant ascendant, on introduit 62 g. de potasse (soit environ 1,1 mol.) que l'on recouvre par 200 cc. de benzène anhydre. On verse progressivement par le haut du réfrigérant, 0,5 mol. de chlorhydrine; il se produit alors un échauffement très net. On chauffe ensuite le mélange à reflux du benzène pendant huit heures. La solution benzénique est décantée, filtrée; le dépôt salin abondant est dissous dans l'eau et neutralisé exactement par un peu de SO_4H_2 dilué; cette solution aqueuse est ensuite extraite soigneusement à l'éther. Les solutions éthérées et benzéniques sont réunies et séchées sur SO_4Na_2 .

Après départ de l'éther et du benzène, on recueille sous 13 mm. : quelques cc. de produits de tête entre 45-60° et 11 g. d'éthyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne à 90-95° : Le rendement atteint donc à peine 20%. Il reste dans le ballon de distillation un abondant magma visqueux indistillable.

c) Action de la potasse en phase homogène :

Dans un ballon de 250 cc. à deux tubulures, muni

d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brôme, on introduit 39 g. de chlorhydrine bien rectifiée (0,2 mol.); on ajoute goutte à goutte 24,8 g. de potasse pulvérisée (soit 0,44 mol.) dissous dans la quantité d'eau minimum. On verse de l'alcool éthylique en quantité suffisante pour rendre le mélange homogène : Il se produit alors un vif échauffement. Cette solution est ensuite maintenue pendant trois heures à douce ébullition (vers 80°).

On chasse l'alcool par distillation à la pression atmosphérique. On reprend par 100 cc. environ d'éther et l'on ajoute un peu d'eau pour dissoudre le faible dépôt salin. Après décantation, la solution aqueuse est amenée au voisinage de la neutralité par du SO_4H_2 dilué et extraite à plusieurs reprises à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies et séchées sur SO_4Na_2 .

L'éther est éliminé par distillation à pression atmosphérique. La distillation poursuivie sous 13 mm., permet d'isoler seulement quelques cc. d'éthyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne à 90-95° (environ 6 g. soit un rendement de 25%). On ne récupère qu'une quantité négligeable de chlorhydrine, car il y a formation abondante de résines.

L'échec des diverses variantes mises en oeuvre pour la préparation des alcoyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofurannes semble dû à la sensibilité de ces composés à l'action résinifiante de la potasse, sous l'effet d'un contact prolongé ou d'une température relativement élevée. Les meilleurs résultats (rendements voisins de 57%) ont donc été obtenus par action de potasse finement pulvérisée sur une solution suffisamment diluée de chlorhydrine dans l'éther, en limitant à cinq ou six heures, la durée de la réaction.

11°) Chlorhydrines dérivées de l'acétate d'octényle.

L'action de la potasse dans l'éther a seule été étudiée, suivant les conditions reconnues optima dans le

traitement des chlorhydrines précédentes. Plusieurs essais ainsi effectués à partir de 0,5 mol. de chlorhydrines (soit 111 g.) et de 1,1 mol. de potasse, ont permis d'isoler après rectification :

- 1°) à 86-90° sous 12 mm., un produit identifié avec le butyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne, dans une proportion variant de 3 à 8% suivant que l'on utilise au départ une chlorhydrine sommairement rectifiée ou brute.
 - 2°) à 114-116° sous 12 mm., le butyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne avec un rendement de 50 à 56%.
 - 3°) entre 150-160° sous 12 mm., une faible fraction de la chlorhydrine initiale est récupérée, mais on constate la présence d'une quantité notable de goudrons indistillables.
-

C - Action de la potasse sur les chlorhydrines
dérivant de l'hexénol et de l'octénol

Dans les conditions mentionnées précédemment,
 le mélange des chlorhydrines :

$\text{CH}_2\text{-OH-CH}_2\text{-CHOH-CHCl-R}$ et $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CHCl-CHOH-R}$
 a été soumis à l'action de la potasse dans l'éther (1,1 pol.
 de KOH pour 1 mol. de chlorhydrine).

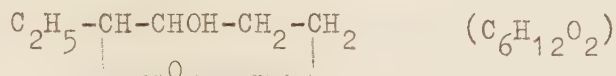
Les résultats obtenus se sont montrés tout à
 fait identiques à ceux donnés par les acétoxy-chlorhydrines
 précédentes :

En dehors de quelques cc. de produits de tête
 (représentant 1 à 5% de la chlorhydrine utilisée), on a
 recueilli les mêmes alcoyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofurannes,
 avec des rendements de 50 à 55%.

La préparation de ces derniers composés semble
 toutefois moins avantageuse à partir des alcools primaires
 β éthyléniques qu'à partir des acétates correspondants,
 les chlorhydrines $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{-CHOH-CHCl-R}$ se formant avec
 des rendements inférieurs à ceux des chlorhydrines
 $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CHOH-CHCl-R}$

ETUDE DES HYDROXYTETRAHYDROFURANNES

Ethyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne :



En voici les constantes :

$$\text{Eb.} = 93^\circ \quad , \quad n_{20}^D = 1,4540 \quad , \quad D_4^{20} = 1,011$$

/13 mm.

$$\text{RM calculée} = 30,88 \quad , \quad \text{RM observée} = 31,04$$

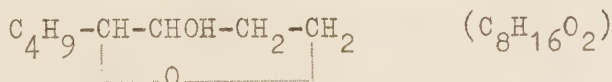
Analyse :

$$\text{calculé pour } \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2 : \text{C}\% = 62,06 \quad \text{H}\% = 10,34$$

$$\text{trouvé} \quad - \quad - \quad : \text{C}\% = 61,87 \quad \text{H}\% = 10,39$$

La phényl-uréthane et le 3.5 dinitrobenzoate n'ont pas cristallisé.

Butyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne :



Constantes :

$$\text{Eb.} = 115,5^\circ \quad , \quad n_{22}^D = 1,4585 \quad , \quad D_4^{22} = 0,975$$

/13 mm.

$$\text{RM calculée} = 40,12 \quad , \quad \text{RM observée} = 40,33$$

Analyse :

$$\text{calculé pour } \text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2 : \text{C}\% = 66,66 \quad \text{H}\% = 11,11$$

$$\text{trouvé} \quad - \quad - \quad : \text{C}\% = 66,42 \quad \text{H}\% = 11,18$$

Par chauffage en tube scellé avec un poids égal d'isocyanate de phényle à 100°, on obtient une phényl-uréthane bien cristallisée, fondant à 49° (inst.) après recristallisation dans le cyclohexane.

Dérivés mono-acétylés correspondants

Les acétines :



ont été obtenues par action de l'anhydride acétique sur les β hydroxytétrahydrofurannes précédents.

Dans un ballon de 100 cc. muni d'un réfrigérant ascendant, on mélange 23 g. de β époxyde ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) avec un poids sensiblement égal d'anhydride acétique, ce qui correspond à un excès de 10 à 15%. On chauffe le ballon au bain-marie vers 60° pendant 4 ou 5 heures. Après refroidissement, on agite le mélange dans une ampoule à décanter avec 100 cc. d'eau. On extrait la majeure partie de l'acétine formée par 50 cc. d'éther. La couche aqueuse, décantée, est neutralisée approximativement par addition de CO_2HNa en poudre, puis extraite à plusieurs reprises avec un peu d'éther. Les solutions étherées réunies sont agitées avec une solution concentrée de bicarbonate et séchées sur SO_4Na_2 .

L'éther est éliminé par distillation à pression ordinaire, et on recueille, après quelques cc. d'anhydride acétique résiduel, 27 g. d'un produit passant entre 92 et 96° sous 13 mm., soit un rendement en acétine d'environ 85%. Il reste un résidu négligeable dans le ballon à distiller.

Des mélanges identiques, maintenus durant 5 ou 6 heures à environ 130°, ont fourni la même mono-acétine, mais plusieurs opérations effectuées dans ces conditions avec un grand excès d'anhydride acétique, ont abouti en outre à l'obtention de tri-acétines et de goudrons pouvant représenter 20 à 30% du produit initial.

Un mélange de même composition, abandonné pendant 12 heures à la température ambiante, a été ensuite distillé directement : On recueille d'abord l'anhydride acétique en excès, vers 40-50° sous un vide moyen; la portion non récupérée laisse pressentir la transformation en mono-acétine d'au moins 80% de l'époxyde initial. Le composé attendu distille ensuite à 93-98° sous 14 mm., sans laisser de résidu indistillable.

Ce dernier processus a été utilisé plusieurs fois pour la préparation de mono-acétines destinées à être ultérieurement transformées en tri-acétines.

Le point d'ébullition des mono-acétines étant très voisin de celui des alcools correspondants, il n'a pas été possible d'obtenir ces dérivés à un degré de pureté satisfaisant. Après rectification, les températures d'ébullition présentent toujours un étalement d'environ 4°, dues peut-être à la présence d'alcool non transformé ou d'isomères cis-trans.

Les constantes suivantes ne sont donc publiées qu'à titre indicatif : Ethyl-2 acétoxy-3 tétrahydrofuranne :

$$\text{Eb.} = 93-96^\circ, \quad n_{22}^{\bar{2}} = 1,4400, \quad D_4^{22} = 1,022 \\ /13\text{mm.}$$

$$\text{RM calculée} = 40,25, \quad \text{RM observée} = 40,75$$

Butyl-2 acétoxy-3 tétrahydrofuranne :

$$\text{Eb.} = 115-118^\circ, \quad n = 1,4465, \quad D_4^{14} = 0,996 \\ /12\text{mm.}$$

$$\text{RM calculée} = 49,49, \quad \text{RM observée} = 49,84$$



Passage aux dérivés dihydrofuranniques

1) - Pyrolyse de l'éthyl-2 acétoxy-3 tétrahydrofuranne :

36 g. de ce composé sont pyrolysés en trois heures dans un tube en Pyrex long de 40 cm. rempli de coton de verre, chauffé à 460-465° au four électrique. A leur sortie du tube, les vapeurs sont condensées : le condensat légèrement goudronneux est reçu dans un erlenmayer contenant 20 g. de CO_3K_2 sec. On ajoute ensuite quelques cc. d'eau pour dissoudre les sels, ce qui produit une vive effervescence et détermine la formation de deux couches distinctes. La couche aqueuse, nettement alcaline, est décantée puis extraite à deux reprises avec un peu d'éther. La couche organique et les extraits étherés sont réunis et séchés sur SO_4Na_2 .

Après élimination de l'éther, la distillation opérée sous un vide de 100 mm. fournit entre 50 et 70°, 11,2 g. de composés dihydrofuranniques; à 90-93° sous 13 mm., on retrouve 11 g. d'acétine. Le ballon à distiller ne renferme que quelques cc. de résidu goudronneux.

La fraction de tête, rectifiée sous une pression de 760 mm., bout entre 104 et 110°, en présentant deux paliers nets à 105 et 109°. La littérature indique pour l'éthyl-2 dihydro-4.5 furanne :

$$\text{Eb.} / 760\text{mm.} = 109-110^\circ \quad (18)$$

et pour l'isomère β , l'éthyl-2 dihydro-2.5 furanne :

$$\text{Eb.} / 760\text{mm.} = 105^\circ \quad (19)$$

Le rendement global en dihydrofurannes atteint donc ici 40 à 45%. D'autres pyrolyses, effectuées à plus haute température (480, 500, 520°), ont donné des rendements nettement inférieurs par suite de la formation de goudrons

plus abondants. Un essai réalisé à 450° s'est soldé par un rendement de 25 à 30% en dihydrofurannes.

Enfin la pyrolyse, à la température optima de 465°, d'acétines récupérées à la suite des expériences précédentes, a fourni de moins bons résultats (rendements de 15 à 30%).

Les dihydrofurannes ainsi obtenus brunissent assez rapidement, tandis que les mêmes composés, obtenus par action de potasse sur l'éthyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne (16), se conservent très longtemps sans altération.

La séparation des deux isomères a été réalisée suivant les méthodes décrites par H. NORMANT (16). 9 g. du mélange des éthyl-dihydrofurannes α et β (Eb.=104-111° sous 760 mm.) ont été hydrolysés par 25 cc. de SO_4H_2 à 5%. La couche supérieure insoluble ne se résorbe que partiellement après 12 heures d'agitation à froid sur secoueuse mécanique. On neutralise l'acide par une heure d'agitation après introduction de CO_2HNa en excès. Les produits organiques sont épuisés par l'éther durant quelques heures, dans un appareil à extraction continue. La solution étherée est ensuite séchée sur SO_4Na_2 puis distillée.

A 55-56° sous 100mm., on recueille 2,5 g. d'éthyl-2 dihydro-2.5 furanne inaltéré, d'où l'on déduit une proportion de 25 à 30% de ce composé dans le mélange initial. Redistillé à la pression atmosphérique dans un petit ballon, il bout à 105-106°; il ne colore pas un copeau de sapin imbibé de ClH concentré (20).

La portion résiduelle non distillée représente à peu près 6 g. d'hexanolone-1.4. On en prélève 1 g. pour la préparation d'une phényl-uréthane fondant vers 80° (21). Le liquide restant distille avec décomposition entre 100 et 106° sous 12 mm. Distillé sous pression ordinaire, il redonne exclusivement l'éthyl-2 dihydro-4.5 furanne dont

on peut évaluer la proportion à 66-70%. Une goutte de ce produit colore en rouge vif un copeau de sapin imbibé de ClH concentré (20).

Ses constantes :

$$Eb. / 760mm. = 109-110^{\circ} , n_{25} = 1,4510 , D_4^{21} = 0,905$$

sont en bon accord avec celles publiées par WOHLGEMUTH (18) et par H. NORMANT (16) :

$$Eb. = 109^{\circ} , D_4^{13} = 0,910$$

On a observé qu'une goutte du mélange initial des deux dihydrofurannes ne donne qu'une coloration rose variable à l'essai au copeau de sapin.

2) Pyrolyse du butyl-2 acétoxy-3 tétrahydrofuranne :

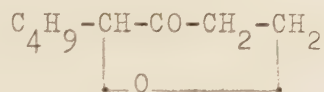
Suivant une technique analogue, 21,5 g. d'acétine ont été pyrolysés en deux heures. Les meilleurs rendements en produits dihydrofuranniques (45%) ont été obtenus en opérant entre 470 et 480°. Le condensat jaune-clair est recueilli sur 15 g. de CO_3K_2 et produit une vive effervescence par addition d'eau. Après décantation, extraction de la couche aqueuse à l'éther, comme dans le cas précédent, on recueille 6 à 7 g. de composés dihydrofuranniques entre 49 et 55° sous 16 mm.

Une goutte du distillat obtenu colore en rose pâle un copeau de sapin imbibé de ClH concentré, indice d'un mélange d'isomères α et β . Leur séparation n'a pas été réalisée.

H. NORMANT a préparé ces mêmes composés par enlèvement de ClH au butyl-2 chloro-3 tétrahydrofuranne,

Par distillation sous 13 mm., on recueille :

- 1°) de 85 à 90°, 4 g. d'un produit identifié avec la cétone :



Le rendement n'atteindrait donc dans ce cas que 27 à 28%.

- 2°) vers 115-117°, une fraction de 7 g. constituée par l'alcool initial (soit 50% de la quantité mise en oeuvre).

- quelques cc. d'un résidu indistillable restent dans le ballon.

Plusieurs variantes de cette technique ont été essayées, sans aboutir à de meilleurs résultats :

Des essais conduits de façon plus ménagée (par ex. en diluant les réactifs, en modifiant l'ordre de leur introduction), aboutissent à des rendements moindres en cétone et l'on retrouve une grande partie de l'alcool initial. Une réaction plus énergique (à température plus élevée maintenue durant 5 à 6 heures) n'a fourni qu'une quantité très faible de cétone et d'alcool. On acidifie alors légèrement la solution alcaline employée pour la neutralisation de la couche étherée et on l'épuise à l'éther : Par distillation de l'extrait étheré, on recueille entre 110 et 140° sous 13 mm., 10 g. de produits acides non identifiés.

b) - Application de la méthode de OPPENAUER :

On a préparé et utilisé l'isopropylate d'aluminium suivant la méthode de DOEUVRE (22) :

Dans un ballon de 500 cc. à deux tubulures, muni

d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à brôme, on introduit 10 g. d'aluminium en semoule, un cristal d'iode, quelques décig. de chlorure mercurique et deux cc. d'alcool butylique tertiaire anhydre. Le départ de la réaction s'opère par un léger chauffage et on laisse l'attaque du métal atteindre une grande intensité. On fait alors réagir goutte à goutte 60 g. d'alcool isopropylique anhydre, cette addition devant être conduite très lentement, surtout au début, afin d'éviter l'arrêt de la réaction. L'addition terminée, on chauffe le ballon durant deux heures à reflux de l'alcool. On introduit ensuite en 1/4 d'heure, 43 g. (soit 0,3 mol.) d'hydroxytétrahydrofuranne et l'on maintient le mélange pendant six heures à reflux de l'alcool isopropylique. Par distillation à la pression ordinaire, on recueille environ 20 g. d'alcool isopropylique. Après refroidissement, on ajoute 200 cc. d'acétone anhydre puis on chauffe 24 heures au bain-marie à reflux de l'acétone. On transvase ensuite cette solution dans un ballon à distiller en l'additionnant de 100 cc. de benzène anhydre. L'acétone en excès est alors éliminée entre 57 et 62° à la pression atmosphérique. Les alcoolates d'aluminium résiduels (isopropylate en excès et alcoolate éventuel de l'hydroxytétrahydrofuranne) sont hydrolysés très progressivement par un peu d'éther humide suivant la méthode de FERRIER (23); on filtre et on lave à l'éther anhydre le précipité abondant d'alumine. Le filtrat est séché sur SO_4Na_2 puis distillé.

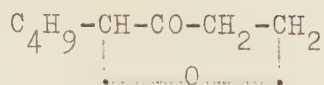
Après élimination de l'éther et du benzène, on recueille sous 12 mm. :

1°) entre 80-85°, 9 g. de la cétone attendue; d'où un rendement approximatif de 20%.

2°) vers 115°, 32 g. d'alcool non oxydé.

Un essai de déshydrogénation du même β hydroxytétrahydrofuranne par le Nickel de RANEY a été tenté sans résultats.

Etude de la cétone :



ou butyl-2.céto-3 tétrahydrofuranne ($\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$)

Les fractions identiques provenant de plusieurs essais ont été réunies et rectifiées. On obtient ainsi un produit bouillant à 85° sous 12 mm., présentant les constantes suivantes :

$n_{15}^D = 1,4495$, $D_4^{15} = 0,980$, RM cal. = 38,61, RM obs. = 38,92

Analyse :

calculé pour $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$: C% = 67,60 H% = 9,85

trouvé - - : C% = 67,45 H% = 9,88

Cette cétone possède une odeur d'herbe froissée.

On a pu préparer sa 2.4-dinitrophényl-hydrazone, bien cristallisée, fondant à 116° (inst.) après recristallisation dans l'alcool à 95°.

T R O I S I E M E P A R T I E

TRIOLS 1-3-4

P A R T I E T H E O R I Q U E

La rupture des éthers-oxydes par $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ ou CH_3COCl en présence de Cl_2Zn selon DESCUDE (24) a été appliquée avec succès par R. PAUL (25) en série hétéro-cyclique pour l'obtention des triols 1-4-5 :

(1)

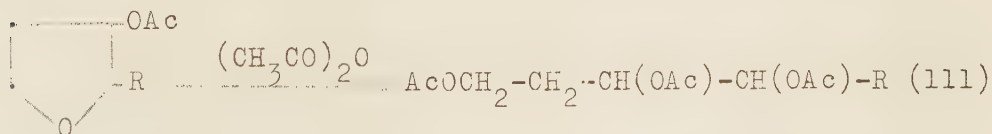


où $\text{Ac} = \text{CO}.\text{CH}_3$.

La réaction est effectuée vers 200° , en tube scellé, et donne des résultats convenables.

Cette méthode s'est montrée applicable à nos acétates et a conduit aux triacétines 1-3-4 :

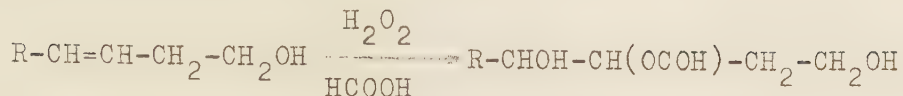
(11)



L'étude systématique de la réaction a permis d'établir que les rendements sont maxima pour une durée de chauffage de 10-12 heures à $180\text{-}190^\circ$. Voici quelques valeurs dans le cas où $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$:

Température du four :	160	170	180	190	200	210-215°
Rendements en triacétine %	20	34	45	49	43	30 à 34

se forme ainsi une mono-formine :



facilement décomposée en triol par la vapeur d'eau (27).

Les rendements ont été de 85% pour $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ et de 82% pour $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$.

Les deux triols préparés sont solides à la température ordinaire, mais l'hexane-triol 1-3-4 est très hygroscopique et donne rapidement un sirop; au contraire, l'octane-triol 1-3-4 se montre assez peu avide d'eau.

La structure de ces triols a été établie par oxydation au tétracétate de plomb, selon la méthode de CRIEGEE (28) :



Si $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$, on obtient en effet du propanal caractérisé par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone; par contre, le propanol-al, très polymérisable, n'a pu être identifié.

La déshydratation de ces triols peut se faire de deux façons :

- a) formation d'alcool éthylénique rappelant le passage du glycérol à l'alcool allylique :



- b) fermeture de la chaîne en γ en un composé hydroxytétrahydrofurannique :



réaction qui en constitue une bonne méthode de préparation et présente l'avantage de fournir des produits purs.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

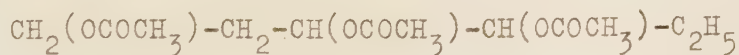
A) - Préparation des triols 1-3-4 à partir des alcoyl-2 acétoxy-3 tétrahydrofurannes.

1°) Préparation des triacétines 1-3-4 :

On opère sur un mélange de 0,1 mol. de mono-acétine et de 0,2 mol. environ d'anhydride acétique additionné d'un petit fragment de Cl_2Zn . Chauffé à reflux dans un ballon de 50 cc. muni d'un réfrigérant, ce mélange atteint seulement la température de 148° , nettement insuffisante pour provoquer de façon acceptable l'ouverture du pont époxydique.

Les essais ont été poursuivis sur des mélanges identiques chauffés en tube scellé au four électrique pendant 10-12 heures. On a ainsi étudié systématiquement l'influence de la température entre 160 et 220° . Par distillation du produit résultant de ces opérations, on recueille d'abord sous un vide modéré l'anhydride acétique en excès puis l'acétine initiale non transformée. L'isolement de la triacétine élaborée nécessite ensuite le vide plus poussé d'une pompe (environ 1 à 2mm.).

Triacétoxy-1.3.4 hexane ($\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_6$) :



Il bout à $125-126^\circ$ sous 2 mm. C'est un liquide peu mobile, légèrement coloré en jaune même après rectification soignée.

Les constantes sont :

$$n_{\text{D}}^{24} 1,4350 \quad , \quad D_4^{24} = 1,087 \quad , \quad \text{RM calc.} = 62,59 \quad , \quad \text{RM obs.} = 62,41$$

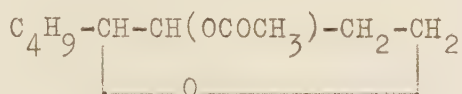
Analyse :

calculé pour $C_{12}H_{20}O_6$: C% = 55,38 H% = 7,69

trouvé - - : C% = 55,92 H% = 7,89

Triacétoxy-1.3.4. octane ($C_{14}H_{24}O_6$) :

29 g. (soit 0,1 mol.) de l'acétate



sont introduits en tube scellé avec 20 g. d'anhydride acétique (soit 0,2 mol.) et un petit fragment de Cl_2Zn . Ce mélange est chauffé pendant 10 heures au four électrique à la température de 180° correspondant dans ce cas aux meilleurs rendements. La mono-acétine se transforme ainsi en tri-acétine dans une proportion de 55 à 57% : Ces résultats sont donc sensiblement supérieurs à ceux notés, dans les conditions optima, pour l'acétate en C_6 .

Le liquide recueilli au sortir du tube scellé est légèrement brunâtre, mais exempt de goudrons. Après distillation sous vide modéré de l'anhydride acétique en excès et de la mono-acétine non transformée, on isole la triacétine :

$CH_2(OCOCH_3)-CH_2-CH(OCOCH_3)-CH(OCOCH_3)-C_4H_9$, ou $C_{14}H_{24}O_6$,
à $134-135^\circ$ sous 1,5mm.

C'est un liquide visqueux, fortement coloré en jaune. Cette coloration ne semble pas attribuable aux traces éventuelles de Cl_2Zn : En effet, après agitation avec une solution concentrée de $SO_4(NH_4)_2$, suivie de lavage à l'eau et séchage sur SO_4Na_2 , ce distillat présente toujours la même teinte.

Constantes :

$n_D^{20} = 1,4405$, $D_4^{14} = 1,058$, RM calc. = 71,83 , RM obs. = 71,74

Analyse :

calculé pour $C_{14}H_{24}O_6$: C% = 58,33 H% = 8,33

trouvé - - : C% = 57,54 H% = 8,32

2°) Saponification des triacétines 1-3-4 :

a) Saponification barytique.

On chauffe 3 ou 4 heures à douce ébullition 50 à 55 g. de triacétate avec 104 g. de baryte cristallisée ($Ba(OH)_2 \cdot 8 H_2O$). Le liquide homogène ainsi obtenu est ensuite saturé de CO_2 à 100° pour précipiter sous forme de CO_3Ba , la baryte en excès. L'eau du mélange est éliminée par évaporation sous vide. La bouillie obtenue est reprise par de l'alcool éthylique absolu bouillant, centrifugée ou filtrée lorsque cette opération est possible. Mais la séparation de produits minéraux et organiques solubles s'avère longue et délicate : Des traces de sels de Baryum produisent en effet des mousses gênant la distillation de la glycérine élaborée. Il faut donc entraîner l'eau du mélange par distillation azéotropique de l'alcool introduit, éliminer par filtration ou centrifugation le nouveau dépôt salin, et reprendre par une deuxième portion d'alcool absolu ... cette opération devant être répétée jusqu'à élimination complète des produits minéraux. Cette méthode a l'avantage de fournir une glycérine très pure avec un rendement presque quantitatif (92 à 95%).

b) Désacétylation au méthanol chlorhydrique.

Dans un ballon de 250 cc. muni d'une longue colonne (50 cm.) complétée par un rétrogradateur, on

introduit 55 g. de méthanol à 1% de ClH et 0,2 mol. de triacétine. On chauffe le ballon au bain-marie vers 70-80° et on règle le débit du rétrogradateur et la vitesse de distillation de manière à maintenir à moins de 55° la température indiquée par le thermomètre surmontant le rétrogradateur. En trois heures, on recueille environ 48-49 g. d'acétate de méthyle, mêlé d'un peu d'alcool méthylique, la quantité théorique étant de 47,4 g. On remplace la grande colonne utilisée par une colonne plus courte (10 cm. env.) et on élimine à la pression ordinaire le méthanol en excès. La glycérine restant dans le ballon forme un liquide extrêmement visqueux que l'on doit distiller sous le vide poussé d'une pompe.

Cette distillation s'accompagne de la formation de β hydroxytétrahydrofurane résultant de la cyclisation de la glycérine sous l'influence des traces d'acide chlorhydrique présentes. Un tiers de la glycérine formée peut ainsi subir cette déshydratation. Il semble donc difficile d'obtenir des triols très purs par cette méthode, du moins lorsqu'on ne peut remplacer les distillations par des cristallisations.

Si l'on traite vers 100° le produit résultant de l'alcoolyse par la quantité de baryte suffisante pour neutraliser l'acidité, on peut limiter la réaction de cyclisation et recueillir par distillation 80 à 85% de la glycérine attendue.

On a pu ainsi préparer à partir des triacétines correspondantes :

l'hexane-triol 1-3-4 , $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C}_2\text{H}_5$

Eb. = 128° Eb. = 138° ;
/0,6mm. /1mm.

l'octane-triol 1-3-4 , $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{C}_4\text{H}_9$

Eb. = 158-160° , F= 68,5°
/1,5mm.

B) - Préparation directe des triols 1-3-4,
à partir des alcools β éthyléniques

Hexane-triol 1-3-4 :

20 g. d'hexéne-3 ol-1 (soit 0,2 mol.) sont ajoutés à 100 g. d'acide formique à 96-98% dans un ballon de 500 cc. à trois cols muni d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'un agitateur et d'une ampoule à brôme. La température du mélange est élevée à 45° par chauffage au bain-marie. On introduit ensuite goutte à goutte 52 g. d'eau oxygénée à 100 vol., avec agitation. La température du mélange croît et l'on s'arrange pour la maintenir à 55-60°, en réglant le débit d'eau oxygénée et en refroidissant le ballon extérieurement. L'addition demande environ 30 à 40 minutes. On poursuit ensuite l'agitation durant deux heures, en évitant l'abaissement de température par un chauffage modéré au bain-marie. Le mélange, d'abord rosé, se décolore et devient finalement homogène. On l'introduit dans un ballon de 500 cc. à large col muni d'une colonne courte et on élimine la majeure partie de l'eau et de l'acide formique par distillation lente vers 35-40° sous un vide modéré (40 à 50 mm.). On adapte ensuite au même ballon un dispositif d'entraînement à la vapeur, afin d'hydrolyser l'ester mono-formique brut résiduel. La glycérine élaborée reste dans le ballon tandis que l'on condense 100 à 150 cc. d'eau et d'acide formique régénéré. La solution aqueuse de glycérine est évaporée sous vide : Il reste dans le ballon un liquide très visqueux que l'on soumet à la distillation sous un vide très poussé.

Sous 0,7 mm., on recueille d'abord vers 100-110°, quelques gouttes d'un produit identifié avec la mono-formine intermédiaire, puis à 128-130°, 23 g. de la glycérine attendue, d'où un rendement approximatif de 85%.

Ce triol peut être soigneusement rectifié sans que l'on puisse déceler la présence de produits de cyclisation.

Octane-triol 1-3-4 :

Un processus identique conduit, à partir de 0,2 mol. d'octène-3 ol-1, à 26,5 g. d'octane-triol 1-3-4; le rendement atteint donc environ 82%. Lorsque l'on évapore l'eau de la solution de glycérine résultant de l'hydrolyse à la vapeur, on voit ce triol cristalliser rapidement par refroidissement. Après deux recristallisations dans l'acétate d'éthyle, on obtient des cristaux incolores fondant à 69° (inst.). Leur point de fusion demeure pratiquement inchangé (68°) si on les mélange intimement avec des cristaux d'octane-triol préparé par saponification de triacétine 1-3-4.

La solution mère d'acétate d'éthyle est évaporée sous vide : Après départ de l'acétate d'éthyle, on obtient 10 cc. d'un liquide sirupeux que l'on peut distiller vers 110-115° (déc.) sous 0,7 mm. Ce distillat a été identifié avec la monoformine intermédiaire : En effet, traité par 10 g. de baryte cristallisée suivant la méthode employée pour la saponification des tri-acétines, il redonne une nouvelle portion d'octane-triol.

Cette deuxième méthode de préparation des triols 1-3-4 à partir des alcools primaires β éthyléniques se montre donc beaucoup plus avantageuse que la première dont l'intérêt devient purement théorique.

ETUDE DES TRIOLS 1-3-4- Hexane-triol 1-3-4 ($C_6H_{14}O_3$) :

Par rectification des fractions obtenues selon l'une ou l'autre des méthodes précédentes, on recueille d'abord un liquide extrêmement visqueux,

$$\begin{array}{lcl} \text{Eb.} & = 138^\circ & , \quad \text{Eb.} = 128^\circ \\ /1\text{mm.} & & /0,6\text{mm.} \end{array}$$

Au bout de quelques semaines, on observe la formation de houppes cristallines qui s'étendent à la totalité du liquide. Ces cristaux incolores, en forme d'aiguilles, sont très solubles dans l'acétate d'éthyle d'où l'on peut les recristalliser..Mais leur très forte hygroscopicité rend impossible la détermination correcte de leur point de fusion. Ils possèdent une saveur d'abord légèrement sucrée, mais devenant ensuite amère.

Avant la cristallisation du produit, on a pu noter les constantes suivantes :

$$D_{40}^{19} = 1,103 \quad , \quad n_D^{19} = 1,4728, \quad \text{RM calc.} = 34,34, \quad \text{RM obs.} = 34,06$$

Analyse :

$$\begin{array}{lcl} \text{calculé pour } C_6H_{14}O_3 & : & C\% = 53,73 \quad H\% = 10,44 \\ \text{trouvé} & - & : C\% = 53,32 \quad H\% = 10,63 \end{array}$$

- Octane-triol 1-3-4 ($C_8H_{18}O_3$) :

Ce composé cristallise immédiatement après distillation. Il bout à $158-160^\circ$ sous 1,5 mm.

Très soluble dans l'acétate d'éthyle chaud, on peut l'en recristalliser et obtenir des cristaux incolores fondant à $68,5^\circ$ (inst.), beaucoup moins hygroscopiques que ceux d'hexane-triol. Leur saveur est très amère,

leur toucher onctueux.

Analyse :

calculé pour $C_8H_{18}O_3$: C% = 59,25 H% = 11,11

trouvé - - : C% = 59,03 H% = 11,60

Etablissement de la structure des triols 1-3-4.

Dans un ballon de 100 cc. à deux cols muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on disperse par une vive agitation 6,6 g. d'hexane-triol (soit 0,049 mol.) dans 50 cc. d'éther anhydre. On ajoute par petites portions 21 g. de tétracétate de plomb fraîchement préparé (soit 0,05 mol.), ce qui détermine un échauffement sensible : On doit alors refroidir extérieurement le ballon par de la glace. Après cinq heures d'agitation à la température ambiante, un prélèvement ne permet de déceler que des traces négligeables de tétracétate résiduel. On filtre et on lave le précipité d'acétate de plomb à l'éther. L'acide acétique présent dans le filtrat est neutralisé par agitation durant une heure sur secoueuse mécanique, avec une bouillie de 20 g. de CO_2HNa dans 10 cc. d'eau. On décante la couche éthérée; la couche aqueuse est extraite à trois reprises avec 10 à 15 cc. d'éther. Les solutions éthérées réunies sont ensuite séchées sur SO_4Na_2 .

La distillation à la pression ordinaire fournit d'abord entre 35 et 45° un mélange d'éther et de propanal :

A partir de ce distillat, on peut en effet obtenir une dinitrophényl-hydrazone fondant, après recristallisation dans l'alcool, à 152-153°; (la littérature indique F = 155° pour la dinitrophényl-hydrazone du propanal).

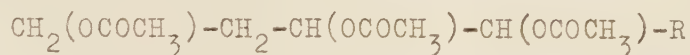
On recueille ensuite entre 72-75° sous 12 mm., quelques cc. de propanolal qui se polymérise rapidement.

Il semble donc possible de déduire de ces résultats, une preuve de la structure 1-3-4 des triols précédents.

Dérivés des triols 1-3-4 :

On a déjà rencontré dans ce travail plusieurs dérivés des triols 1-3-4 :

1°) Les triacétines :

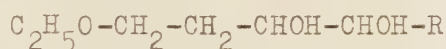


Eb. = 125-126° sous 2 mm. pour R = C₂H₅ ;

Eb. = 134-135° - 1,5 mm. - R = C₄H₉ ;

préparées par ouverture à l'anhydride acétique des mono-acétines correspondantes.

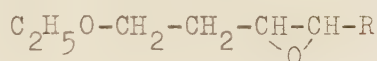
2°) Les mono-éthylines :



Eb. = 101° sous 2 mm. pour R = C₂H₅ ;

Eb. = 104° " 0,5 mm. " R = C₄H₉ ;

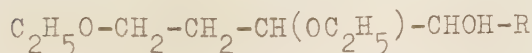
préparées par fixation d'eau sur les époxydes :



3°) Les di-éthylines :



ou :



Eb. = 101° sous 10 mm. pour R = C₂H₅ ;

Eb. = 126° - 11 mm. - R = C₄H₉ ;

préparées par fixation d'alcool éthylique sur les époxydes précédents.

Déshydratation des triols 1-3-4

On a déjà signalé que sous l'action de traces de ClH , la distillation des triols élaborés par alcoololyse s'accompagne de la formation plus ou moins abondante de β hydroxytétrahydrofurannes.

On a examiné l'action de plusieurs déshydratants :

a) Action de l'acide oxalique :

selon la méthode de COFFEY et WARD (29)

On chauffe sous vide à une température inférieure à 60° , 20 g. d'acide oxalique cristallisé pour en opérer la dessiccation. On ajoute 15 g. d'octane-triol 1-3-4 préalablement fondu (à 69°). Ce mélange est chauffé sous vide vers 65° jusqu'à cessation du dégagement d'eau, résultat demandant environ sept heures : On obtient une masse visqueuse, ambrée. On élève très progressivement la température du bain de chauffage : à $170-180^\circ$, on observe un dégagement abondant d'eau et de gaz carbonique. On voit ensuite distiller entre 80 et 120° sous 12 mm., une fraction de 10 g. environ. Il reste dans le ballon, après élévation de la température du bain à 220° , un important résidu indistillable. On fait bouillir durant une heure ce distillat avec une solution de soude à 20%, afin de saponifier les esters formés. La couche organique est décantée, la couche aqueuse extraite à l'éther. On réunit les solutions éthérées à la couche organique et on sèche sur SO_4Na_2 .

Par distillation, on recueille, vers 86° sous 12 mm. environ 5 g. d'un produit identifié avec l'octène-3 ol-1 et à $115-116^\circ$ sous 12 mm., 4 g. de butyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne.

b) Action de l'acide sulfurique :

Dans un ballon à distiller de 30 cc., on introduit 16 g. d'octane-triol additionné de 1,5 g. de SO_4H_2 concentré.

On élève très progressivement la température et l'on voit distiller vers 113-115° sous 11 mm., 8,5 g. d'un produit identifié avec le Butyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne. On observe en outre dans le ballon la présence d'abondants goudrons résiduels, abaissant à 60% le rendement de la réaction de cyclisation.

c) Action de l'acide phosphorique :

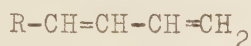
Dans les mêmes conditions, la distillation de 16 g. de la même glycérine additionnée de 1% de PO_4H_3 concentré, a permis de recueillir entre 112 et 115° sous 12 mm., 13 g. de butyl-2 hydroxy-3 tétrahydrofuranne mélangé d'une faible quantité d'eau. Après rectification et séchage sur CO_3K_2 , on obtient à 115° sous 12 mm., une fraction de 12 g. correspondant à un rendement de 85%; la quantité de goudrons formés est cette fois pratiquement négligeable.

Q U A T R I E M E P A R T I E

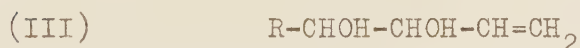
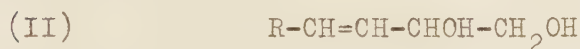
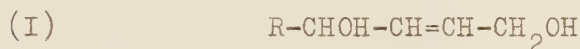
PREPARATION d' α GLYCOLS α ETHYLENIQUES

P A R T I E T H E O R I Q U E

L'érythrol $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ a été obtenu par PARISELLE (30). Mais l'étude générale et approfondie des glycols éthyléniques est due surtout à C. PREVOST et ses élèves (31). Les auteurs, partant de diènes conjugués :



y fixent deux hydroxyles par une voie plus ou moins directe et obtiennent ainsi trois glycols :



séparables par rectification soignée : Le glycol γ est plus abondant et moins volatil que les glycols α .

En possession d'acétines β éthyléniques, il nous a paru intéressant de tenter la synthèse de glycols non saturés par oxydation, au moyen de SeO_2 , du groupement $-\text{CH}_2-$ situé en α de la liaison double.

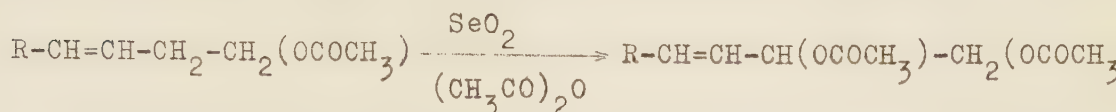
L'oxydation des alcènes par le réactif de RILEY a été faite notamment par GUILLEMONAT (32).

Si, à priori, on peut envisager deux composés d'oxydation :



il semble cependant que le glycol α doive se faire de préférence car le groupe $-\text{CH}_2-$, à la fois en α de la liaison double et de la fonction alcool, est fortement polarisé.

La réaction étant effectuée en présence de $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, pour limiter l'oxydation au stade alcool, on obtient effectivement une α diacétine- α éthylénique :

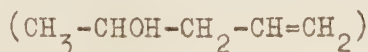


Il est d'ailleurs remarquable que l'on n'obtienne ainsi que la diacétine α à l'exclusion du métamère γ .

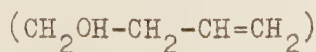
Le passage aux glycols se fait, dans de bonnes conditions, par saponification barytique avec les inconvénients habituels d'extraction des composés hydrosolubles en présence de sels minéraux.

Par contre, l'alcoolyse au méthanol chlorhydrique ne convient pas, par suite de la sensibilité des glycols formés aux réactifs acides.

Le comportement des alcools β éthyléniques secondaires...

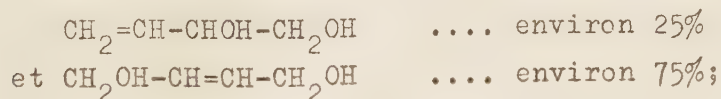


ou primaire non substitué



est différent : l'oxydation se fait moins bien et conduit cette fois à un mélange de métamères α et γ .

Le butène-1 ol-4, par exemple, a fourni :



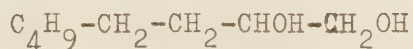
et, comme dans les travaux de C. PREVOST, le glycol γ domine; sa structure cis ou trans n'a pas été étudiée.

On peut résumer ainsi les résultats de l'oxydation :

alcools β éthyléniques	rendements en glycols	nature des glycols
octène-3 ol-1	66%	α
hexène-3 ol-1	55%	α
pentène-1 ol-4	45%	$\alpha + \gamma$
butène-1 ol-4	35%	$\alpha + \gamma$

L'oxydation au tétracétate de plomb qui devait confirmer la structure des glycols (II) n'a pas été décisive dans le cas où $R = C_2H_5$: Seul le formol a pu être caractérisé, mais non le pentène-2 al-1 qui se polymérise dans ces conditions.

Les résultats sont nets, par contre, si on s'adresse aux α glycols saturés. Avec $R = C_4H_9$, on passe de l'éthylénique au saturé par hydrogénation en présence de Ni de RANEY. L'oxydation selon la méthode de CRIEGEE (28) de l'octane diol-1.2 :



fournit bien le méthanal et l'heptanal.

Enfin l'action du mélange H_2O_2 -acide formique sur ces glycols éthyléniques, selon la méthode de SWERN, BILLEN et SCANLEN, n'a fourni que des sirops épais, incristallisables, dont il a été impossible d'isoler les tétrols.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

Préparation des di-acétines éthyléniques :

La technique exposée par plusieurs auteurs (33), consiste à chauffer l'anhydride sélénieux avec la solution acétique du composé éthylénique étudié jusqu'à obtention d'un abondant précipité de Sélénium; après élimination par l'eau de l'acide et de l'anhydride acétique en excès, on pratique un entraînement à la vapeur; les produits résiduels sont ensuite pyrolysés. De légères modifications ont été apportées à ce processus :

Dans un ballon de 100 cc. à deux tubulures, muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant, on introduit successivement : 0,2 mol. d'un acétate β éthylénique (par ex. l'acétoxy-1 octène-3), 25 à 30 cc. d'anhydride acétique et 11,1 g. d'anhydride sélénieux finement broyé (0,1 mol.). On fait fonctionner l'agitateur de manière à maintenir l'anhydride sélénieux en suspension. On élève ensuite progressivement la température du mélange. Il est nécessaire de chauffer une ou deux heures suivant le cas vers 100-110°, pour voir l'anhydride sélénieux disparaître, tandis que le mélange prend une belle teinte rouge-clair. A ce stade, on peut ainsi obtenir une solution limpide exempte de tout dépôt minéral. (Se ou SeO₂) ce qui semble confirmer la formation d'un séléniure à partir de deux molécules seulement de l'acétate éthylénique employé. On peut alors interrompre la réaction et procéder à la distillation du mélange : un traitement plus long et plus énergique n'augmente pas le rendement en di-acétates éthyléniques.

Par contre, si l'on porte le liquide limpide obtenu à reflux de l'anhydride acétique (soit à environ 140°), durant 5 ou 6 heures, sa coloration s'assombrit et on observe généralement une précipitation plus ou moins

abondante de Se noir. On a noté toutefois que le poids du dépôt ainsi obtenu, est toujours très inférieur à celui correspondant théoriquement à la di-acétine élaborée: par exemple, au cours d'une opération aboutissant à la formation de 0,2 mol. de diacétine, donc susceptible de libérer en principe 0,1 mol. de Sélénium, on a recueilli par filtration 2 g. de Se, soit seulement 0,025 mol.

Après filtration, la solution limpide est transvasée dans un ballon à distiller de 100 cc. à courte colonne. On élimine d'abord à la pression atmosphérique l'acide et l'anhydride acétique en excès, puis sous un vide poussé (10 à 12mm.) on recueille une quantité variable de la mono-acétine initiale; cependant, si ce dernier composé possède un point d'ébullition peu élevé, il est entraînable par l'acide et l'anhydride acétique. On observe ensuite l'arrêt de la distillation : Le contenu du ballon présente alors un aspect visqueux, brunâtre. Il est nécessaire de porter le bain métallique utilisé à une température variant, selon les cas, entre 160 et 180° pour obtenir la reprise très lente de cette distillation. Cette température minimum semble constituer le seuil de décomposition d'un séléniure intermédiaire : Elle ne varie pas si l'on opère sous un vide plus poussé ou dans un petit ballon de 30 cc. sans colonne. La pyrolyse, assez rapide au début, devient très lente et peut demander 5 à 7 heures pour une opération effectuée à partir de 0,2 mol. de mono-acétine éthylénique. On se contente d'élever très progressivement la température du bain métallique de manière à éviter l'arrêt de la distillation, une brusque augmentation de l'intensité du chauffage risquant d'abaisser notablement le rendement de l'opération. Pour recueillir les dernières fractions du distillat, on peut être ainsi conduit à atteindre, dans certains cas, des températures de 200 à 230°. Il ne reste plus alors dans le

ballon à distiller que quelques g. de sélénium fondu accompagné d'une quantité minime de goudrons.

Par rectification, le produit de cette pyrolyse peut donner trois fractions :

- 1°) de l'anhydride acétique;
- 2°) la mono-acétine éthylénique initiale ;
- 3°) des di-acétates éthyléniques.

Lorsque la mono-acétine est entraînée par l'acide et l'anhydride acétique, on doit l'extraire de ce mélange par l'éther, après addition d'eau, décantation et neutralisation au CO_3HNa . Les di-acétates obtenus ont été saponifiés après rectification sommaire, mais leur étude particulière n'a pas été entreprise.

Passage aux glycols éthyléniques :

a) Désacétylation au méthanol chlorhydrique.

La désacétylation par le méthanol à 1% de ClH (26) employée avantageusement pour la préparation des triols 1-3-4, s'est montrée impropre à la saponification des di-acétates éthyléniques. On recueille d'une façon identique, un poids d'acétate de méthyle, égal à la quantité théorique. La neutralisation de l'acide chlorhydrique de la solution alcoolique brute est effectuée de suite par agitation sur secoueuse mécanique pendant plusieurs heures avec de la baryte pulvérisée. Cependant, après élimination du méthanol, la distillation poursuivie sous vide fournit un mélange complexe provenant de la déshydratation et de la cyclisation des glycols attendus. On obtient en outre des produits de condensation passant à température très élevée.

b) Saponification barytique.

Seule la saponification barytique a permis l'obtention de glycols éthyléniques à partir des di-acétates

correspondants. On a suivi la technique exposée dans la préparation des triols 1-3-4 (p. 54), en utilisant approximativement : 40 g. de baryte $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ pour 0,1 mol. de di-acétine. On rencontre les mêmes difficultés dans la séparation de glycols très solubles dans l'eau de leur solution riche en sels métalliques : après précipitation de l'excès de baryte par du CO_2 à 100° , l'eau du mélange est évaporée sous vide, puis on reprend la pâte obtenue par l'alcool absolu bouillant. Après centrifugation et filtration, l'alcool entraîne l'eau résiduelle par distillation azéotropique. Ces opérations doivent être répétées plusieurs fois jusqu'à obtention d'un liquide exempt de produits minéraux. Par distillation sous vide, on recueille ensuite les glycols éthyléniques libérés. Les portions de tête du distillat sont plus ou moins colorées en rouge-orangé par des traces de sélénium entraîné. Il est cependant aisé d'obtenir, par rectification, un produit pur, absolument incolore. Le rendement global en glycols éthyléniques atteint 88 à 95% de la di-acétine mise en oeuvre.

A l'exception de l'octène-3 diol-1.2, les différents glycols obtenus suivant cette méthode sont déjà connus et décrits dans la littérature.

Des résultats différents ont été obtenus, suivant que la double liaison des alcools β éthyléniques employés est bi-secondaire ou placée en bout de chaîne.

A) - Préparation de glycols éthyléniques à partir d'alcools β éthyléniques dont la double liaison est bi-secondaire.

Octène-3 diol-1.2 ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$) :

Si l'on soumet, dans les conditions déjà exposées

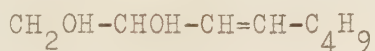
43 g. d'acétoxy-1 octène-3 (soit 0,27 mol.) à l'action de 15 g. d'anhydride sélénieux, on recueille par pyrolyse de la solution obtenue :

- 1°) entre 30 à 40° sous 12-15 mm., l'anhydride acétique en excès.
- 2°) à 90-95° sous 11 mm., 4 g. d'acétoxy-1 octène-3 non transformé.
- 3°) à 135-139° sous 11 mm., une fraction brute de 59 g. dont la distillation nécessite un chauffage progressif entre 180 et 220°.

Cette portion de queue, rectifiée, donne successivement, sous 12mm. :

- 1°) 4,5 g. d'anhydride acétique.
- 2°) entre 90 et 94°, 10 g. de mono-acétine; soit au total 32%.
- 3°) à 138-140°, 40 g. du di-acétate attendu, dont le rendement atteint ainsi : 66%.

Après saponification barytique de ce di-acétate, on recueille entre 110 et 113° sous 0,8 mm., un produit identifié avec le glycol :



Les premières portions de ce distillat sont colorées en rouge-orangé par des traces de sélénium, mais par rectification, on obtient uniquement un produit pur passant à 112° sous 0,8mm.

Ce composé n'est pas décrit dans la littérature. C'est un liquide incolore, très visqueux, de saveur brûlante.

Ses constantes sont :

$$n_{16} = 1,4680, \quad D_4^{16} = 0,957, \quad \text{RM calc.} = 41,73, \quad \text{RM obs.} = 41,82$$

Analyse :

calculé pour $C_8H_{16}O_2$: C% = 66,66 H% = 11,11

trouvé - - : C% = 66,53 H% = 11,48

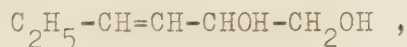
Les bi-phényluréthane et bi-dinitrobenzoate sont huileux.

Hexène-3 diol-1.2 :

On traite, suivant un processus identique, 0,2 mol. d'acétoxy-1 hexène-3 par 0,1 mol. d'anhydride sélénieux. Le produit de pyrolyse donne approximativement, après rectification :

- 1°) de l'anhydride et de l'acide acétique;
- 2°) vers 60° sous 12 mm., 30 à 40% de la mono-acétine initiale;
- 3°) à 118-122° sous 12 mm., 23,5 g. de di-acétate éthylénique... soit un rendement de 56% environ.

Par saponification barytique de cette di-acétine, on obtient uniquement le glycol :



bouillant entre 124 et 126° sous 11 mm.

Les fractions de tête sont également colorées en rouge-orangé. Par redistillation lente, on recueille un produit totalement incolore, passant à 125° sous 11,5 mm.

Constantes :

$$n_{23}^{\bar{3}} 1,4700 , D_4^{23} = 1,000 , RM \text{ calc.} = 32,56 , RM \text{ obs.} = 32,49$$

Ces constantes sont très voisines de celles publiées précédemment par C. PREVOST (34) pour l'hexène-3 diol-1.2 :

$$n_{20}^{\bar{0}} 1,4680 , D_4^{20} = 0,988 , RM \text{ obs.} = 32,38 , Eb. /_{11mm.} = 123^{\circ}$$

Cette similitude semble donc pouvoir autoriser à attribuer la même structure à ces glycols éthyléniques préparés suivant des méthodes très différentes; d'ailleurs le glycol γ bout 25° plus haut environ que l'isomère α .

Oxydation de l'hexène-3 diol-1.2 :

par le réactif de CRIEGER (28).

Dans un ballon de 100 cc. à deux cols, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant, on introduit 0,02 mol. d'hexène-3 diol-1.2 (soit 2,32 g.) et 30 cc. d'éther anhydre. On agite vivement et on additionne par petites portions 0,2 mol. de tétracétate de plomb fraîchement préparé, ce qui détermine un léger échauffement. Après une heure d'agitation à la température ambiante, le mélange est chauffé pendant 4 heures au bain-marie à reflux de l'éther; il se dégage alors une forte odeur de formol. On munit l'extrémité supérieure du réfrigérant d'un tube recourbé plongeant dans quelques cc. de réactif de SCHIFF, qui se colore peu à peu. Par addition à cette solution d'acide chlorhydrique dilué, on observe l'apparition d'une teinte bleue caractéristique de l'aldéhyde formique. On arrête l'opération après vérification, sur un prélèvement, de la transformation à peu près complète du tétracétate introduit. Le dépôt d'acétate de plomb est éliminé par filtration et l'acide acétique du filtrat est neutralisé par agitation prolongée avec une bouillie de 10 g. de CO_3HNa dans 8 cc. d'eau. On observe alors un nouveau dégagement de formol. Après décantation, la couche aqueuse est extraite à trois reprises avec 10 cc. d'éther; les solutions éthérées sont réunies et séchées sur SO_4Na_2 .

Le pentène-2 al-1 éventuel n'a pu être caractérisé par ses dérivés cristallisés : plusieurs essais à peu près identiques n'ont permis d'obtenir qu'un liquide très visqueux, provenant probablement de la polymérisation de cet aldéhyde.

Identification des glycols précédents après hydrogénation :

Du fait de la sensibilité aux acides des glycols et des aldéhydes éthyléniques, on a renouvelé ces essais à partir des glycols saturés correspondants : l'hexanediol-1.2 et l'octanediol-1.2.

L'hexène-3 diol-1.2 et l'octène-3 diol-1.2 sont hydrogénés rapidement et complètement par agitation, à température et pression ordinaire en présence de nickel de RANEY. En 2 h 30', 6,7 g. d'octène-3 diol-1.2 fixent ainsi 1023 cc. d'hydrogène, soit 99% de la quantité théorique. La température d'ébullition du glycol saturé : 135-137° sous 10mm., est identique à celle de l'octanediol-1.2 décrit dans la littérature (35).

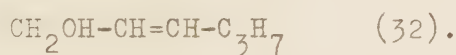
Suivant la technique exposée au sujet de l'hexène-3 diol-1.2, 12,6 g. d'octanediol-1.2 (soit 0,04 mol.) ont été traités par 18 g. de tétracétate de plomb : Dans ce cas également, on observe un abondant dégagement de formol et la disparition à peu près complète du tétracétate de plomb après deux heures de chauffage à reflux de l'éther. La solution éthérée est filtrée et neutralisée par agitation prolongée sur secoueuse mécanique avec une bouillie de 10 g. de CO_3HNa dans 8 cc. d'eau. Après décantation, on extrait à trois reprises la couche aqueuse à l'éther et l'on sèche les solutions éthérées sur SO_4Na_2 . Par distillation à la pression atmosphérique, on décèle la présence de formol et on recueille entre 150 et 160°, environ 3,5 g. d'un produit identifié avec l'heptanal ($\text{Eb.} = 155^\circ$).
/760mm.

L'interprétation de cette réaction de coupure et l'examen comparatif des constantes, font ainsi admettre que l'action de l'anhydride sélénieux sur l'octène-3 ol-1 ou l'hexène-3 ol-1 conduit uniquement à la formation d' α glycols α éthyléniques.

B) - Préparation de glycols éthylniques à partir d'alcools β éthylniques porteurs d'une double liaison terminale.

On sait que l'action de l'anhydride sélénieux sur des carbures éthylniques dont la double liaison est située en bout de chaîne, provoque souvent la formation d'alcools primaires, par suite de transpositions allyliques:

Par exemple, le carbure $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$ peut donner ainsi l'alcool :



Il a paru intéressant de chercher à généraliser cette réaction d'oxydation, en l'appliquant à des alcools β éthylniques à double liaison terminale et de vérifier ainsi le rôle effectif de la fonction alcool et des radicaux substitués.

1) - Préparation des alcools utilisés :

Cette étude a porté sur le pentène-1 ol-4 et le butène-1 ol-4. Ces alcools ont été préparés à partir du chloro-allyle-magnésium, suivant les méthodes mises au point par OU-KIUN-HOUO (2).

a) Le pentène-1 ol-4 ...

s'obtient par condensation d'éthanal sur ce magnésien. Après hydrolyse par un mélange de glace et de ClNH_4 , et décantation, on recueille l'alcool attendu à 115° sous 760mm., avec un rendement de 45 à 48%, (calculé à partir de l'éthanal). On prépare la mono-acétine correspondante en chauffant à reflux pendant six heures le pentène-1 ol-4 obtenu avec un poids égal d'anhydride acétique. On ajoute ensuite un même volume d'eau : la couche aqueuse, décantée, est neutralisée sommairement puis extraite plusieurs fois à l'éther. Les solutions éthérées sont réunies, neutralisées par une solution concentrée de CO_3HNa et séchées

sur SO_4Na_2 . Par distillation, on recueille à $125-126^\circ$ sous 760mm. l'acétoxy-4 pentène-1, avec un rendement sensiblement quantitatif.

b) Le butène-1 ol-4 ...

s'obtient de façon identique par condensation de tri-oxy-méthylène sur le chloro-allyle-magnésium. L'alcool obtenu distille à 114° sous 760mm.; on obtient en outre à 160° sous 760mm., le formal du buténol, ce qui abaisse à 33-34% le rendement en butène-1 ol-4. On prépare ensuite la mono-acétine correspondante par chauffage à reflux avec un poids égal d'anhydride acétique. L'acétoxy-4 butène-1 bout à 125° sous 760mm.

2) - Préparation des glycols par oxydation à SeO_2 :

a) cas du pentène-1 ol-4.

On traite dans les conditions déjà décrites, 0,4 mol. d'acétoxy-4 pentène-1 (soit 51 g.) par 0,2 mol. d'anhydride sélénieux. Après deux heures de chauffage à 120° , le dépôt minéral disparaît entièrement et l'on soumet la solution limpide obtenue à la distillation.

On recueille d'abord un mélange d'anhydride et d'acide acétique entraînant la mono-acétine non transformée. A 160° commence une pyrolyse longue et difficile dont l'achèvement nécessite un chauffage à 240° : On obtient ainsi, entre 90 et 110° sous 10mm., une fraction brute de 43 g. La rectification de cette dernière portion fournit 33 g. d'un mélange de deux di-acétines passant respectivement vers $95-96^\circ$ et 114° sous 10mm. Le rendement global en di-acétines (calculé à partir de la mono-acétine initiale) atteint en moyenne 40 à 45%.

Par saponification barytique de ces di-acétines, on passe aux glycols correspondants avec un rendement de 89% environ. Une rectification soignée a permis de séparer

les deux constituants du mélange obtenu :

- 1) - Le pentène-1 diol-3.4 ... $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$
bouillant à 91-92° sous 11mm., dans la proportion
de : 38%
- 2) - Le pentène-2 diol-1.4 ... $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$,
Eb. = 123-124° , représentant 62% du mélange
/9,5mm.
initial.

L'identification de ces glycols a paru évidente du fait de la très bonne concordance de leurs constantes avec celles de glycols éthyléniques en C_5 publiées par C. PREVOST (34).

Le tableau suivant fait apparaitre cette similitude :

Glycols	préparés à partir du pentène-1 ol-4	préparés par saponi- fication de dibro- mures éthyléniques(34)
pentène-2 diol-1.4	$n_{16} = 1,4730$ $D_4^{16} = 1,024$ Eb. = 123° /10,5mm. RM calculée = 27,87 RM observée = 27,94	$n_{17} = 1,4730$ $D_4^{17} = 1,023$ Eb. = 127° /14mm. RM - - - - - 27,87 RM observée = 27,97
pentène-1 diol-3.4	$n_{16} = 1,4605$ $D_4^{16} = 1,013$ Eb. = 91-92° /11mm. RM calculée = 27,87 RM observée = 27,60	$n_{19} = 1,4584$ $D_4^{19} = 1,008$ Eb. = 90° /11,5mm. RM - - - - - 27,87 RM observée = 27,63

Les proportions respectives de ces deux glycols ne sont publiées qu'à titre indicatif : La transposition du pentène-1 diacétoxy-3.4 au pentène-2 diacétoxy-1.4 est favorisée par une élévation de température. L'importance de cette isomérisation peut donc dépendre de la température atteinte lors de la pyrolyse initiale ou de la durée du chauffage.

b) Cas du butène-1 ol-4 :

Une opération effectuée à partir de 0,4 mol. d'acétoxy-4 butène-1 et de 0,2 mol. d'anhydride sélénieux, fournit, après deux heures de chauffage à 110°, une solution limpide rouge : Il ne se dépose pas de sélénium libre même après un chauffage de 4 heures à 130°.

Par distillation, on recueille d'abord un mélange d'anhydride acétique et de mono-acétine. Une pyrolyse laborieuse, pratiquée de 180 à 240°, permet d'obtenir entre 95 et 115° sous 10 mm. une fraction brute de 36 g. Après rectification, il reste 26 g. d'un mélange de di-acétines isomères; d'où un rendement de 35% environ.

La saponification barytique de ce mélange aboutit aux glycols correspondants, facilement séparables par rectification; ce sont :

1) - le butène-1 diol-3.4 ... $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}=\text{CH}_2$,
bouillant à 93° sous 10 mm.;

2) - le butène-2 diol-1.4 ... $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$

Eb. = 128-130°
/9mm.

On peut estimer approximativement la composition du mélange initial à 25% du glycol α et 75% du glycol γ , ces proportions paraissant également variables suivant les conditions opératoires.

Les mêmes glycols ont été précédemment préparés

et étudiées par PARISELLE (36) et par C. PREVOST (34). Ces auteurs leur attribuent des constantes suffisamment voisines de celles des composés précédents pour permettre leur identification.

Toutefois, le butène-1 diol-3.4 ayant été obtenu en très faibles quantités, il semble difficile d'assurer la purification de ce produit et l'exactitude de ses constantes.

Glycols	préparés par action de l'anhydride SeO_2	préparés à partir de di-halogénures éthyléniques (34)
butène-1 diol-3.4	$n_{17} = 1,4655$ $D_4^{17} = 1,056$ Eb. = 93° /10mm. RM calculée = 23,24 RM observée = 23,05	$n_{21} = 1,4628$ $D_4^{21} = 1,0469$ Eb. = 94° /12mm. RM - - - - = 23,24 RM observée = 23,13
butène-2 diol-1.4	$n_{17,5} = 1,4780$ $D_4^{17,5} = 1,076$ Eb. = $128-130^\circ$ /9mm. RM calculée = 23,24 RM observée = 23,16	$n_{21} = 1,4772$ $D_4^{21} = 1,0699$ Eb. = $131,5^\circ$ /12mm. RM - - - - = 24,24 RM observée = 23,25

Il apparaît donc que l'action de l'anhydride sélénieux sur des alcools β éthyléniques à double liaison terminale, ne conduit pas à un produit unique : A côté de l' α glycol éthylénique attendu, on obtient dans une forte proportion, le γ glycol isomère, du fait d'une transposition

inévitables. Ces résultats confirment les hypothèses déduites du comportement des carbures éthyléniques de même structure.

On a signalé précédemment que ces transpositions semblent inexistantes dans le cas des alcools dont la liaison éthylénique est bi-secondaire.

C) - Essai de préparation de tétrols

De même que PARISELLE a réalisé la synthèse de l'érythrite (36), par action de permanganate sur le butène-1 diol-3.4, nous avons cherché à obtenir des homologues de l'érythrite à partir des α glycols α éthyléniques précédents... On a fait agir sur ces derniers composés, un mélange d'eau oxygénée et d'acide formique, selon la méthode utilisée dans la préparation des triols 1-3-4 (9).

a) Butyl-érythrite-1.2.3.4. :

Sur un mélange de 9 g. d'octène-3 diol-1.2 et de 35 g. d'acide formique à 98%, porté à 45°, on fait arriver goutte à goutte 30 g. d'eau oxygénée à 80 vol. La réaction semble s'effectuer normalement et s'accompagne d'un net dégagement de chaleur. On provoque l'hydrolyse de l'ester mono-formique formé, par un entraînement à la vapeur et l'on condense un mélange d'eau et d'acide formique. On fait évaporer sous vide l'eau du liquide résiduel : Il reste une pâte très visqueuse, qui ne cristallise pas nettement. Cette pâte est entièrement soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétate d'éthyle tiède, mais on ne peut obtenir de produit bien cristallisé à partir de ces solutions. La solution aqueuse a été portée à ébullition pendant trois heures avec 10 g. de baryte cristallisée, afin de saponifier l'ester mono-formique résiduel : Ce

traitement ne permet pas d'obtenir de meilleurs résultats.

b) Ethyl-érythrite-1.2.3.4. :

Les mêmes opérations, répétées à partir de l'hexène-3 diol-1.2., ne procurent pas non plus l'érythrite correspondante cristallisée. La distillation de la pâte obtenue donne, vers 150-165° sous 0,8mm., quelques cc. de produits fortement colorés et s'accompagne d'une décomposition rapide.

C O N C L U S I O N

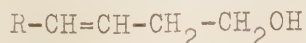
La fixation de l'acide hypochloreux sur les alcools β éthyléniques primaires et leurs dérivés (chlorures, éthers éthyliques, acétates), conduit à un mélange de deux chlorhydrines. Le traitement de celles-ci par la potasse provoque une fermeture de la chaîne en α (époxydes) ou en γ (tétrahydrofurannols).

Des époxydes, il est possible de passer à des dérivés variés des triols 1-3-4.

Les hydroxy-3 tétrahydrofurannes ont été étudiés : oxydation en céto-3 tétrahydrofurannes; passage aux dihydrofurannes par décomposition des acétates; rupture de l'hétérocycle par $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, d'où les triacétines et les triols 1-3-4. La déshydratation de ces derniers permet le retour aux alcools β éthyléniques et aux β hydroxytétrahydrofurannes.

Une bonne méthode de préparation des triols 1-3-4 a été mise au point : Elle consiste à traiter les alcools éthyléniques par un mélange d'eau oxygénée et d'acide formique; on passe ensuite très facilement de la monoformine obtenue au triol.

Enfin l'oxydation des alcools β éthyléniques par SeO_2 a été examinée et nous a permis de décrire une méthode avantageuse de préparation des α glycols α éthyléniques exempts des γ glycols métamères quand les alcools utilisés sont du type :



B I B L I O G R A P H I E

- 1 - FOURNIER, Bull. Soc. Chim. (3), 11, 1894, p. 124
WAGNER, Bérichte, 21, 3350
COURTOT, Bull. Soc. Chim. (3), 35, 972.
- 2 - OU-KIUN-HOUO, Ann. de Chimie, 13, 1940, p. 181
- 3 - PARISELLE, Ann. de Chimie, 24, 1911, p. 317
- 4 - STOLL et ROUVE, Helv. Chim. Acta, 1938, 21 p. 1542
- 5 - GOETHALS, Bull. Soc. Chim. Belgique, 46, 1937, p. 409
- 6 - H. NORMANT, Comptes-rendus, 226, 1948, p. 733
- 7 - H. NORMANT, Comptes-rendus, 226, 1948, p. 1734
- 8 - PARISELLE, Ann. de Chimie, 24, 1911, p. 367
- 9 - D. SWERN, G.N. BILLEN et J.T. SCANLEN, Jour. Am. Chem. Soc. 67, 1786 (1945)
- 10 - DARZENS, Comptes-rendus, 152, 1911, p. 1314
- 11 - R. PAUL, Ann. de Chimie, 18, 1932, p. 374
- 12 - R. PAUL, Ann. de Chimie, 18, 1932, p. 388
- 13 - TIFFENEAU et FOURNEAU, Bull. Soc. Chim. 13, 1913, p. 973
- 14 - FOURNEAU, Bull. Soc. Chim. (1), 1907, p. 556
- FOURNEAU et BARRELET, Bull. Soc. Chim. 45, 1929, p. 1172
- FOURNEAU et SAMDAHL, Bull. Soc. Chim. 47, 1930, p. 1003
- 15 - PAAL et SCHULZE, Ber, 36, 1903, 2433.
DUPONT, Bull. Soc. Chim. 1912, 11, p. 88, 979
Ann. de Chimie, 8, 1913, 30, p. 485
Comptes-rendus, 152, p. 1486; 153, p. 275;
154, p. 599 , 987, 1176
- 16 - H. NORMANT, Comptes-rendus, 227, p. 283
- 17 - DETOEUF, Bull. Soc. Chim. 1922, 31, p. 105
- 18 - WOHLGEMUTH, Ann. de Chimie, 2, 1914, p. 424
- 19 - H. NORMANT, Comptes-rendus, 227, p. 283

- 20 - Cette distinction aisée et sensible est due à H. NORMANT
(communication de l'auteur)
- 21 - H. NORMANT (16) indique : 85-86°, WOHLGEMUTH (18) : 79°
- 22 - DOEUVRE, Bull. Soc. Chim. 1, 1934, (5), p. 201
- 23 - FERRIER, Comptes-rendus, 220, 1945, p. 460
- 24 - DESCUDE, Ann. de Chimie, 29, 1903, p. 497
- 25 - R. PAUL, Bull. Soc. Chim. 1, 1939, p. 587; 8, 1941, p. 91
9, 1942, p. 768.
- 26 - HENRY, Cent. 1907, 1, 1314
- 27 - BROWN, HENBEST et JONES, Jour. Chem. Soc. London 1950
4, p. 3639.
- 28 - R. CRIEGEE, Ber., 64B, 260, 1931
- 29 - COFFEY et WARD, Jour. Chem. Soc. London, 1921, 119, p. 130
- 30 - PARISELLE, Ann. de Chimie, 24, 1911, p. 393
- 31 - C. PREVOST, Ann. de Chimie (10), 10, 1928, p. 357.
Bull. Soc. Chim. 5.6, 1944, p. 218.
- 32 - A. GUILLEMONAT, Ann. de Chimie, 11, 1939, p. 143
- 33 - RILEY et FRIEND, Jour. Chem. Soc. London, 1932, p. 2342.
DELABY et DUPIN, Bull. Soc. Chim. 5, 1938, p. 931.
A. GUILLEMONAT, Comptes-rendus, 200, 1935, p. 1416 et (32
- 34 - C. PREVOST, Bull. Soc. Chim. 5.6, 1944, p. 218
- 35 - D. SWERN, G.N. BILLEN et J.T. SCANLEN, Jour. Am. Chem.
Soc. 68, 1504, 1946
- 36 - PARISELLE, Ann. de Chimie, 24, 1911, p. 394.
-

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

MOBILITÉ DES ATOMES DE BROME DANS LES DÉRIVÉS BROMÉS DE LA PYRIDINE



Vu et approuvé :

Paris, le 19 Février 1953

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
A. CHATELET

Vu et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

JEAN SARRAILH

